

Strukturierte funktionelle Nanofasern durch Elektrosponnen

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Max von Bistram

aus

Villingen-Schwenningen

Marburg/Lahn, 2007

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
am angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. J.H. Wendorff

Zweitgutachter: Prof. Dr. A. Greiner

Tag der mündlichen Prüfung: 28. November 2007

Danksagung

Herrn PROF. J.H. WENDORFF danke ich sehr herzlich für die spannende Aufgabenstellung, das Vertrauen in meine Arbeit und die vielfältigen Möglichkeiten, die er mir während der Promotion zuteil werden ließ. Sowohl fachlich als auch menschlich kann man sich wohl keinen besseren Doktorvater wünschen.

Herrn PROF. A. GREINER möchte ich für die Übernahme des Koreferats und die sehr gute Zusammenarbeit danken. Auch auf seine stete Diskussionsbereitschaft und hilfreiche Anregungen konnte ich mich immer verlassen.

Ganz herzlicher Dank gilt all meinen Kooperationspartnern an anderen Instituten:

DR. CHRISTOF BAUM vom Alfred-Wegener-Institut in Bremerhaven möchte ich für das wunderbare Projekt „BioBond“ und seine sehr kollegiale Zusammenarbeit danken.

DR. P. FRACAS und DR. P. GRASSINI von der SAATI Group in Italien danke ich sehr herzlich für ihr Engagement zur Charakterisierung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Kohlebürsten.

Für die laufenden Untersuchungen bezüglich der Anwendung in bioelektrochemischen Brennstoffzellen möchte ich DR. UWE SCHRÖDER und seinen Mitarbeitern an der Universität Greifswald danken.

ANDREA HAUG und PROF. TH. CHASSÉ von der Universität Tübingen danke ich für die durchgeführten XPS-Analysen, Andrea außerdem für ihre Gastfreundschaft und das leckere alljährliche Chili-Mahl.

DR. PAUL MICLEA aus der Arbeitsgruppe von PROF. R. WEHRSPORN, damals Universität Paderborn, stellte sich freundlicherweise für die SEM-Charakterisierung der Fasern zur Verfügung, als die Geräte in Marburg gerade nicht benutzt werden konnten.

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben besonders auch meine Kollegen in Marburg beigetragen:

Für die Hilfe bei der elektronenmikroskopischen Charakterisierung will ich mich ganz herzlich bei MICHAEL HELLWIG, DR. A. SCHAPER in der Elektronenmikroskopie-Abteilung des WZMW in Marburg, sowie DANIEL HUSSAIN und MARTIN GRAESER aus unserer Arbeitsgruppe bedanken. Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Stolz am WZMW danke ich für ihre kurzfristigen Hilfestellungen.

DR. CLEMENS PIETZONKA gilt mein herzliches Dankeschön für die SQUID-Messungen, DR. F. WELLER erklärte sich freundlicherweise bereit, die Raman-Messungen zur Charakterisierung der Kohlenstoff-Komposite durchzuführen. Für die Hilfestellung bei der Röntgendiffraktometrie möchte ich MARKUS RUDISILE danken. Bezüglich der Hilfe bei den thermischen Analysen gilt mein Dank MARTINA GERLACH und MARKUS SCHACKMANN, für die Hilfe am IR-Spektrometer bei MARCO GENSHEIMER bedanken. Für die Durchführung der Oberflächenabestimmung mittels BET-Analyse möchte ich JESSICA BENNER ganz herzlich danken. Die Versuche zum „Massenspinnen“ wurden freundlicherweise von LISA HAMEL durchgeführt, die zum HIPE-Spinnen von JACOB BELARDI: herzlichen Dank dafür!

Allen Mitarbeitern der Werkstätten möchte ich meinen Dank und meine Anerkennung aussprechen. Hervorragende Arbeit gepaart mit der Freude daran, unsere Ideen in die Tat umzusetzen – eine tolle Kombination. Solche Mitarbeiter findet man, glaube ich, nicht alle Tage. Super!!!

Außerdem möchte ich mich bei meinen zahlreichen „Vertiefern“ bedanken, die allesamt wunderbare Arbeit geleistet haben. Ich hatte wirklich immer sehr großes Glück mit „meinen“ Studenten, namentlich: JACOB BELARDI, MARTIN MÜNZEL, UMME HABIBA HOSSAIN, CAROLA RÖSSLER, KATRIN HASSE, NICOLE HOLZMANN, ANNE SCHEJA, KATRIN ANDERS, KARSTEN MÜLLER, CHRISTOPHER SCHIRWITZ, FLORIAN WODE, PHILIPP BEHRENDT, CLAAS WESSEL, SEBASTIAN RÖßLER, TORGE THÖNNESSEN, CHRISTIAN SPEYERER und KATRIN AICHER. Ihr wart spitze!!!

Ein ganz großes „Plus“ während dieser Arbeit war die ausgesprochen angenehme und hilfsbereite Atmosphäre aller Kollegen der Arbeitsgruppen Wendorff und Greiner. Ganz besonderer Dank gilt hier meinen Büro-Kollegen Christoph, Martin, Anna, Robin, Stasi und Sonja. Den beiden Letztgenannten danke ich auch insbesondere für ihre Geduld, da sie mich nun einmal „Non-Stop“ ertragen mussten. Ein Weiterer darf hierbei auf keinen Fall vergessen werden, weil er ja auch fast zum Büro-Kollegium zählt: Roland. Danke für Alles... unter Anderem für

Danksagung

Hilfestellungen theoretischer und praktischer Art, für unglaublich interessante Fakten bezüglich Bunkern, Mikroorganismen, Abkürzungen oder darüber, wer was wann erfunden hat und, nicht zu vergessen, für die Möglichkeit, meinem Gehirn den ein oder anderen kreativen Nonsens-Galopp zu gewähren.

Natürlich will ich auch ganz herzlich meinem gesamten Freundeskreis danken. Besonderer Dank gilt meinen langjährigen Mitbewohnern Stasi, Nuri und Peterchen. Eure Freundschaft hat mir auch in der schwersten Zeit sehr viel Halt gegeben. Die vielen anderen grandiosen Menschen, die mich begleitet haben: Lakes, Hörmy, Daniel, Runa, Rainer, Steffi, Babsi, Radovan, Ralph, Tobias, Petra und der Rest der „grandiosen Gemeinde“, den ich in meinem Leben bereits kennen lernen durfte.

Meine liebe Sonja. Danke für alles. Danke, dass du für mich da bist, und Danke, dass du so bist, wie du bist. Danke für diese schöne Welt.

Zuletzt natürlich die Familie: Ich möchte meinem „Schwesterchen“ Friedi danken, für ihre herzliche direkte Art und viele schöne Erinnerungen an gemeinsame Unternehmungen, für das familiäre Herden-Dasein und, und, und...

Papa (wenn du das hörst, siehst, spürst, erschnüffelt, wie auch immer man das von „da oben“ wahrnimmt) und Mama (ich denke, du wirst es wohl lesen):

Ich möchte euch beiden nicht nur für die Möglichkeit danken, dass ich mich über lange Jahre in meinem Studium verwirklichen durfte und dass ihr mich immer dabei unterstützt habt. Ob es im Umgang miteinander oder mit anderen ist:

Was ihr mir immer vorgelebt habt, ist geprägt von Liebe, Respekt, Verantwortung, Ehrlichkeit, Humor, Kreativität und Lebensfreude.

Danke für all diese Werte!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Vergleich von Nanostrukturen	3
2.2	Elektrospinnen	6
2.2.1	Theorie zum Elektrospinnen	8
2.2.2	Einfluss der Parameter	11
2.2.3	Einstellbare Fasermorphologien	15
2.2.4	Design der Fasermatte über spezielle Gegenelektroden	18
2.2.5	Massenproduktion und hochpräzise Abscheidung	24
3	Kohlenstoff-Faserstrukturen	27
3.1	Motivation und Zielsetzung	27
3.2	Elektrospinnen von Polyacrylnitril (PAN)	29
3.3	Pyrolyse von PAN-Fasern	30
3.3.1	Zyklisierung	33
3.3.2	Vernetzung	35
3.3.3	Fragmentierung	37
3.3.4	Aromatisierung	37
3.3.5	Kondensation und Volatilisierung	39
3.3.6	Physikalische Änderungen (Glasübergang, Rekristallisation, Schmelzen)	50
3.3.7	Carbonisierung und Graphitisierung	50

Inhaltsverzeichnis

3.4	Optimierung der Pyrolyse von PAN-Nanofasern	54
3.4.1	Einfluss der Heizrate während der Stabilisierung ($T < 300\text{ °C}$)	55
3.4.2	Einfluss der Heizrate während der Carbonisierung	57
3.5	Eisenpartikel in Kohlenstofffasern	58
3.5.1	Pyrolyse-Verhalten von PAN unter Wasserstoffatmosphäre	59
3.5.2	Entwicklung von Eisen(III)acetylacetonat ($\text{Fe}(\text{acac})_3$)	60
3.5.3	Entwicklung von Eisen(III)nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)	61
3.6	Kohlenstoffnanobürsten mit Eisenpartikeln	66
3.6.1	Beschreibung der Methode	66
3.6.2	Prozesscharakterisierung	69
3.6.3	Verwendung des Homopolymers	80
3.6.4	Mechanische und elektrische Eigenschaften der Fasermatten	82
3.6.5	Definiert abgeschiedene Kohlenstoffbürsten	84
3.7	Platinhaltige Kohlenstoffnanofasern	88
3.7.1	Entwicklung der <i>Precursor</i> -Salze	88
3.7.2	CVD an Kohlenstofffasern mit Platinpartikeln	90
3.8	Zusammenfassung zu den Kohlenstoff-Strukturen	92
4	Oxidische Kompositfasern	93
4.1	Motivation: Filtration mariner Biomasse	93
4.2	Siliziumdioxid-Hybridfasern	96
4.2.1	Präparation der SiO_2 -Hybridfasern	96
4.2.2	Charakterisierung der Faserdurchmesser	97
4.2.3	Optimierung der Faserdurchmesser	99

Inhaltsverzeichnis

4.2.4	Elementspezifische Spektroskopie (EDX und XPS)	100
4.3	Versuche zur Anwendung	103
4.3.1	Biomimetische Filtration transparenter Exopolymer-Partikel (TEP)	103
4.3.2	Wachstum von Bakterien auf TEP-imprägnierten Hybridfasern	104
4.3.3	Massenproduktion der Hybridfasern	106
4.4	Morphologische Analyse der Faserstrukturen	107
4.4.1	Analyse und Deutung der Strukturbildung	108
4.4.2	Modell zur Entstehung von Bandstrukturen oder faltigen Fasern	112
4.5	Strukturierte Titandioxid-Nanofasern (TiO_2)	114
4.5.1	Herstellung und Charakterisierung von Celluloseacetat/Titandioxid-Hybridfasern	115
4.5.2	Umwandlung der Hybridfasern in reine Titandioxid-Fasern	118
4.5.3	Schlussfolgerungen (TiO_2)	121
4.6	Zusammenfassung zu den oxidischen Fasern	122
5	Zusammenfassung und Ausblick	123
6	Experimentelle Übersicht	125
6.1	Präparation und Charakterisierung (Kohlenstoff)	125
6.1.1	PAN Homopolymer ohne Zusätze	125
6.1.2	P(AN-MA-IA) ohne Zusätze	127
6.1.3	P(AN-MA-IA) + $\text{Fe}(\text{acac})_3$	128
6.1.4	P(AN-MA-IA) + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	129
6.1.5	PAN + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	130

Inhaltsverzeichnis

6.1.6	Optimierte Arbeitsvorschrift für Kohlenstoff-Nanobürsten	133
6.1.7	PAN + Platin-Salze	133
6.2	Präparation und Charakterisierung (Oxide)	135
6.2.1	Celluloseacetat ohne Zusätze	135
6.2.2	Celluloseacetat mit TEOS	136
6.2.3	Celluloseacetat mit $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$	138
6.2.4	Celluloseacetat mit $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{acac})_2$	138
6.3	Verwendete Chemikalien	140
6.4	Verwendete Geräte	142
7	Literatur-Verzeichnis	146
8	Anhang	152
8.1	Eidesstattliche Erklärung	152
8.2	Tagungen, Messen, Industriefaufenthalt	153
8.3	Abkürzungsverzeichnis	155

1 Einleitung

Die Strukturierung von Materialien im Submikrometerbereich hat in den letzten Jahrzehnten immer mehr an Bedeutung gewonnen, da allein über die Dimensionen einer Struktur neue physikalische Verhaltensmuster der Materialien zum Tragen kommen. Neben dem großen Gebiet der Nanopartikel, den Schichten auf molekularer und atomarer Ebene sowie mikroporösen Materialien spielen mehr und mehr auch die ultradünnen Faserstrukturen eine große Rolle. Die vielseitigste Methode, um Nanofasern herzustellen ist bislang das Elektrosponnen, welches vornehmlich zur Strukturierung von Polymeren verwendet wird. In letzter Zeit hat sich die Bandbreite der über das Elektrosponnverfahren strukturierbaren Materialklassen sehr stark vergrößert. Mittlerweile ist, neben reinen Keramikfasern und Metalldrähten, auch eine Vielzahl an Kompositmaterialien in Nanofaser-Form zugänglich. Solche Materialien können Eigenschaften einzelner Komponenten innerhalb eines Materials sinnvoll verbinden und sollten auch in dieser Arbeit eine große Rolle spielen.

In weiten Teilen lag der Präparation solcher Komposit-Faserstrukturen eine Anwendung als Idee zu Grunde. Konkretes Ziel war es stets, elektrogesponnene Kompositfasern so zu gestalten, dass die relevanten physikalischen und chemischen Eigenschaften den Vorgaben einer speziellen Anwendung entsprechen. Auf diese Weise sollte gewährleistet werden, dass die Vorteile ultradünner Fasern optimal einfließen können. Die Anwendungsfelder, welche diese Arbeit bedienen sollte, sind breit gefächert: Die alternative Stromerzeugung mittels Brennstoffzellen, eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts, und eine vollkommen neue Technologie zur spezifischen Anreicherung mariner Biopolymere waren die Fernziele. Weitere mögliche Anwendungsfelder wie die Photokatalyse, respektive Photovoltaik, und die Mikroelektronik könnten von den erlangten Ergebnissen profitieren.

Um die Fasern bezüglich ihrer aktiven Oberfläche zu optimieren, wurde grundsätzlich darauf hin gearbeitet, Fasern mit strukturierter Oberfläche zu erzeugen. Abseits des direkten Anwendungsbezuges wurden so auch grundlegende Erkenntnisse in Bezug auf verschiedene Strukturierungsmethoden für elektrogesponnene Kompositfasern gewonnen.

Zur Gliederung dieser Arbeit bleibt zu sagen, dass zunächst einige Dinge beschrieben werden, welche umfassend für alle behandelten Themenkomplexe gelten. So basiert die Arbeit generell auf der Präparation ultradünner Fasern durch das Elektrospinverfahren. Hierzu soll zunächst eine theoretische Einführung gegeben werden. Dabei wird auch kurz auf einige der vielfältigen Erweiterungsmöglichkeiten zum Elektrospinnen eingegangen.

Im Ergebnisteil (Abschnitte 3 und 4) gliedert sich diese Arbeit anhand der jeweils wichtigsten Materialkomponente in Kapitel auf: Kompositstrukturen auf Basis von Kohlenstoff und Nanofasern mit oxidischen Komponenten. Es wird hier jeweils einzeln auf die theoretischen Hintergründe, die konkrete Zielsetzung und die gewonnenen Ergebnisse eingegangen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Vergleich von Nanostrukturen

Im Zuge der fortlaufenden Miniaturisierung funktioneller Bausteine, beispielsweise in der Mikroelektronik, stieß man mittlerweile in Bereiche vor, die allein durch ihre kleine Dimensionierung ganz eigenen Gesetzmäßigkeiten zu folgen scheinen. Die Vielzahl neuer faszinierender Effekte durch die Strukturierung von Materialien unterhalb eines Mikrometers brachte schließlich einen neuen Wissenschaftszweig hervor: die Nanowissenschaften. Beschäftigt man sich mit Nanostrukturen, gibt es aber gleich zu Anfang auch den Bedarf zu klären, welche grundlegende Geometrie die betrachtete Struktur hat: Handelt es sich um kleine Partikel, mikro- und mesoporöse Körper, dünne Fasern bzw. Röhrchen oder sehr dünne Schichtstrukturen?

Partikeln, porösen Körpern und Fasern ist gemeinsam, dass sie verhältnismäßig viel Oberfläche verglichen zu deren Volumen aufweisen, je kleiner die geometrischen Abmessungen der Struktur, desto größer wird die Oberfläche. Oft findet man hier den Begriff der „spezifischen Oberfläche“, dem Verhältnis der Oberfläche zur Masse des Materials. Man könnte nun erwarten, dass sphärische Partikel hierbei enorm große Vorteile bieten. Führt man sich einfach einmal die geometrischen Zusammenhänge vor Augen, so lässt sich eine kurze Abschätzung über die spezifische Oberfläche in Bezug auf die Geometrie der Strukturen treffen:

Partikel (Kugeln)	Fasern (Zylinder ohne Deckfläche)
$A_{Kugel} = 4\pi \cdot r^2$	$A_{Faser} = 2\pi \cdot r \cdot l$
$V_{Kugel} = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3$	$V_{Faser} = \pi \cdot r^2 \cdot l$
$\frac{A_{Kugel}}{V_{Kugel}} = \frac{3}{r}$	$\frac{A_{Faser}}{V_{Faser}} = \frac{2}{r}$

(A: Oberfläche, V: Volumen, r: Radius, l: Länge der Faser)

Bei gleichen Radien und gleicher Materialdichte besitzen Partikel also eine lediglich um den Faktor 1,5 größere spezifische Oberfläche als Fasern. Dieser Faktor spielt zwar

eine gewisse Rolle, die Größenordnung ist aber bei Fasern und Partikeln dieselbe. Viel ausschlaggebender ist aber, dass Nanopartikel zugänglich sind, deren Durchmesser deutlich kleiner sind als die Durchmesser von Nanofasern, die üblicherweise beim Elektrosponnen zu Stande kommen: Während bei Partikeln Durchmesser von einigen wenigen Nanometern durchaus gängig sind, zeigen elektrogesponnene Fasern in der Regel Durchmesser im Bereich einiger hundert Nanometer. Betrachtet man nur die spezifische Oberfläche von Nanopartikeln und elektrogesponnenen Fasern ergibt sich demnach ein deutlicher Unterschied von immerhin zwei Zehnerpotenzen. Sowohl poröse mikroporöse Körper als auch nanopartikuläre Strukturen zeigen aber gerade in der Anwendung deutliche Nachteile gegenüber Fasern. Diese sollen hier kurz dargelegt werden.



Abb. 2.1 Darstellung unterschiedlicher Geometrien
(v. l. n. r. sphärische Partikel, Fasern, Schäume)

Nachteile von Partikeln

Partikuläre Strukturen sind leider verhältnismäßig schwer handhabbar. So stellen sie in Pulverform durchaus ein Gesundheitsrisiko dar, da sie ohne weiteres eingeatmet oder gegebenenfalls sogar über kleinste Verletzungen in der Haut resorbiert werden können. Gerade in Bezug auf die meist noch nicht geklärte mögliche Toxizität eines neuen Nanomaterials stellt eine solche Expositionsroute ein nicht zu unterschätzendes Risiko dar. Lediglich in Suspension sind partikuläre Systeme relativ einfach zu handhaben, bei vielen Anwendungen stellt sich aber zusätzlich die Aufgabe, dass das Nanomaterial wieder abgetrennt werden muss. Dies kann bei Partikeln dieser Größenordnung gerade großtechnisch durchaus ein Problem darstellen.

Nachteile von Mikro- und mesoporösen Körpern

Ausgedehnte poröse Materialien zeigen die angesprochenen Nachteile partikulärer Materialien natürlich nicht. Sie stellen auch makroskopisch einen dreidimensionalen greifbaren Körper dar, was die Abtrennung beispielsweise in der Anwendung als Katalysatoren vereinfacht. Neben mesoporösen Schäumen sollten auch regelmäßige mikroporöse Substanzen wie die Zeolithe oder metallorganische Gerüststoffe (engl. *Metal Organic Frameworks* = MOFs) in den Bereich der porösen Körper mit einbezogen werden. Diese zeigen Porengrößen im Bereich einiger Ångström [1], was sie mit einer sehr großen spezifischen Oberfläche ausstattet. Ein großer Nachteil mesoporöser Schäume: Sie zeigen nicht unbedingt kontinuierliche Poren, was bedeutet, dass ein Großteil der Poren von außen schlecht oder gar nicht zugänglich ist. Hat man wiederum kontinuierliche Porenetzwerke, können die Verbindungen als Engstellen in dieser Größenordnung trotzdem noch ein relativ großes Transporthindernis darstellen und können durch Ablagerungen auch ganz verstopfen. Dies gilt insbesondere für die mikroporösen Substanzen, bei denen solche Verbindungen naturgemäß sehr klein sind und selbst für relativ kleine Moleküle große Diffusionsbarrieren darstellen können (vgl. Molekularsiebe).

Vorteile von Nanofasern

Vliese ultradünner Fasern kombinieren ihre verhältnismäßig große spezifische Oberfläche und makroporöse Eigenschaften, also Porengrößen mehrerer Mikrometer. Dies macht sie interessant für jegliche Anwendung, bei der sehr gute Diffusionseigenschaften innerhalb einer Matrix mit großer spezifischer Oberfläche vonnöten sind. Sie sind als zusammenhängendes Material selbsttragend und makroskopisch gut handhabbar. Im Gegensatz zu partikulären Systemen sind Fasern also sehr einfach abzutrennen. Auch die Gefahr einer Aufnahme in den menschlichen Körper besteht bei den üblichen Aspektverhältnissen elektrogesponnener Fasern nicht, da die Länge einer Faser ohne weiteres mehrere Meter beträgt.

Man erkennt also, dass ultradünne Fasern allein durch ihre geometrischen Eigenschaften bereits ausgesprochen vielversprechende Strukturen darstellen. Sie zeigen deutliche Handhabungsvorteile gegenüber Partikeln und als Matrix meist bessere Diffusionseigenschaften als meso- und mikroporöse Körper. Um die Nachteile bezüglich der geringeren Oberfläche zu verringern, wurde darauf hin gearbeitet, strukturierte Faseroberflächen zu erhalten. Durch Einbringen vieler kleiner Erhebungen beziehungsweise Senken auf der Faser sollten Strukturen mit vergleichsweise größerer Oberfläche zugänglich sein, da die tatsächliche Oberfläche größer ist als die auf eine ideal zylindrische Geometrie projizierte Fläche.

2.2 Elektrosinnen

Das Elektrosinnverfahren ermöglicht die Herstellung ultradünner Fasern. Erfahrungsgemäß liegt der Faserdurchmesser, je nach gewählten Bedingungen, zwischen 100 Nanometern und einigen Mikrometern. Es sind aber auch Systeme bekannt, bei denen während des Elektrosinnens extrem dünne Fasern weniger Nanometer Dicke resultieren [2].*

Das Elektrosinnverfahren beruht darauf, dass die Oberflächenspannung eines Flüssigkeitstropfens durch das Anlegen einer hohen elektrischen Spannung überwunden werden kann, und so aus dem Tropfen ein feiner Flüssigkeitsstrahl (engl. *jet*) austritt. Für niedermolekulare Flüssigkeiten zerfällt dieser Strahl zu vielen sehr kleinen hoch geladenen Tröpfchen. Geläufig ist hier der englische Fachbegriff des „*Electrospraying*“. Dieses Erzeugen feiner Tröpfchen durch Verwendung elektrischer Ladungen wurde bereits 1902 von C. F. COOLEY und W. J. MORTON patentiert [7, 8]. Die analoge Herstellung von Fasern durch Verwendung polymerer Substanzen, welche den Zerfall des Strahls in Tropfen verhindern können, ließ aber noch eine Weile auf sich warten. Das erste Patent hierauf wurde 1929 von A. FORMHALS angemeldet [9]. Danach schief das Interesse an diesen elektrostatisch hergestellten Fasern zunächst wieder ein. Erst Ende des vergangenen Jahrhunderts gewann das Elektrosinnen wieder an Bedeutung und zog schließlich immer mehr das Augenmerk der Wissenschaft auf sich. Dies war sicherlich auch den nun verfügbaren Analysemethoden, wie den Rastersondenmikroskopen, und dem großen aufkommenden Interesse an Strukturen im Submikrometerbereich zuzuschreiben. Besonders ist es aber dem Engagement der Arbeitsgruppe um D. H. RENEKER zu verdanken, der dem Elektrosinnverfahren seit Mitte der 1990er Jahre zu immer größerer Popularität verhalf (z. B. [10 - 14]). Mittlerweile steigt die Zahl der Veröffentlichungen und Patente im Bereich des Elektrosinnens rasant an, wie es die nachstehende Grafik verdeutlichen soll (Abb. 2.2).

* Umfassende Informationen zum Thema bieten aktuelle *Review*-Artikel [3 - 5] sowie das 2005 erschienene Lehrbuch von S. RAMAKRISHNA [6]

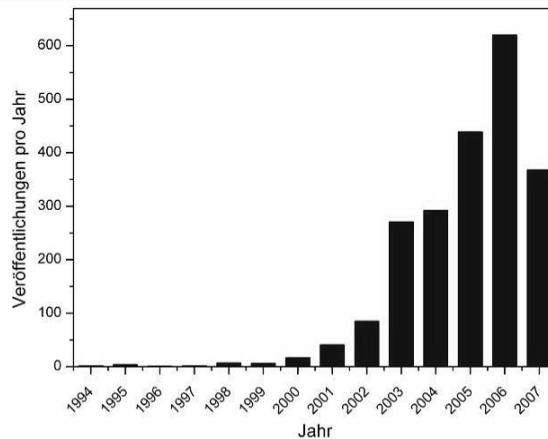


Abb. 2.2 Anzahl der Veröffentlichungen pro Jahr, welche das Konzept des Elekterspinnens beinhalten (Stand: 02.08.2007, Suchmaschine: SciFinder Scholar)

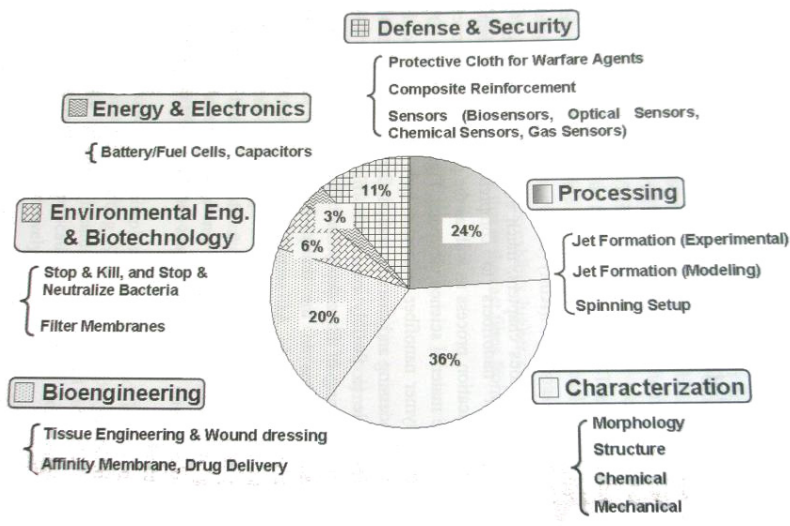


Abb. 2.3 Veröffentlichungen zum Thema Elekterspinnen, aufgeschlüsselt nach Forschungsgebieten (Stand: 2005) [6]

Wie das zweite Schaubild (Abb. 2.3) zeigt, findet neben der phänomenologischen Untersuchung des Elekterspinnens als Methode (*Processing* und *Characterization*) auch sehr viel anwendungsbezogene Forschung statt, laut Diagramm immerhin 40%. Die Anwendungen elektrogespinnener Nanofasern decken einen sehr breiten Bereich ab. Von Filteranwendungen, Schutzkleidungen und Beschichtungen bis hin zu Anwendungen im Umwelt- und Energie-Bereich, der Katalyse und der Sensorik. Eine besonders große Aktivität findet sich aber in der medizinischen Anwendung, beispielsweise der gezielten Nachzüchtung von Körpergewebe (engl. *tissue engineering*) sowie der kontrollierten Wirkstoff-Freisetzung (engl. *drug delivery*).

Auf den folgenden Seiten werden zunächst die physikalischen Hintergründe der Methode sowie der Einfluss der variablen Größen auf den Spinnprozess und auf die resultierenden Fasern erläutert. Anschließend werden einige nützliche Erweiterungen zum Spinnprozess beschrieben. Diese beinhalten den Einfluss auf die Fasermorphologie, das Design der Fasermatte *in situ*, sowie die Erweiterung des Elektrospinnverfahrens zur Massenproduktion elektrogesponnener Fasern bzw. zum gezielten Aufbringen einzelner Fasern auf einem Substrat.

2.2.1 Theorie zum Elektrospinnen

Beim Elektrospinnverfahren wird an einer Flüssigkeit, welche polymere Substanzen enthält, eine Hochspannung im Bereich einiger Kilovolt angelegt. Besagte Flüssigkeiten können Polymerschmelzen oder Polymerlösungen sein. In einem gewissen Abstand (einige Zentimeter) befindet sich die Gegenelektrode, an welcher entweder ein gegenpoliges Potenzial anliegt oder die, in den meisten Fällen, einfach geerdet wurde. Eine Ein-Düsen-Vorrichtung, wie sie oft im Labor verwendet wird, ist Abb. 2.4 dargestellt.

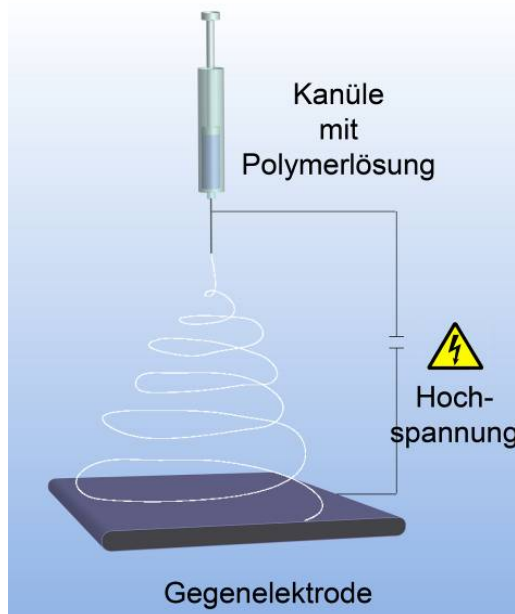


Abb. 2.4 Schematische Darstellung einer typischen Elektrospinn-Anordnung

Hierbei werden durch die Hochspannung Ladungen in der Polymerlösung erzeugt, welche nun Einfluss auf die Form des aus der Kanüle austretenden Tropfens nehmen. Nähert sich die Anzahl der Ladungen innerhalb der Flüssigkeit nämlich einen kritischen Wert, so wird die Oberflächenspannung der Flüssigkeit überwunden, der

Tropfen verformt sich und bildet letztlich einen Konus aus, den sogenannten Taylor-Konus^{*}. Aus der Spitze dieses Kegels tritt schließlich ein feiner Flüssigkeitsstrahl aus (Abb. 2.5). Man kann einen kritischen Winkel für die Ausbildung eines *Jets* angeben. Hierzu legt man Tangenten in die Wendepunkte der Tropfensilhouette. Während der Tropfen sich zum Taylor-Konus verformt, verkleinert sich der Winkel zwischen den Tangenten und der Symmetrieachse bis sich schließlich der Jet ausbildet. TAYLOR selbst berechnete diesen kritischen Winkel für newtonsche Flüssigkeiten und gab den Wert mit $49,3^\circ$ an [15]. Für eine Polymerlösung gilt die Annahme einer newtonschen Flüssigkeit jedoch nicht, sie verhält sich viskoelastisch. YARIN et al. konnten das Modell aber anpassen und einen kritischen Winkel für diesen Fall berechnen ($33,5^\circ$). Sie belegten ihr Rechenmodell mit experimentellen Werten um 30° [16].

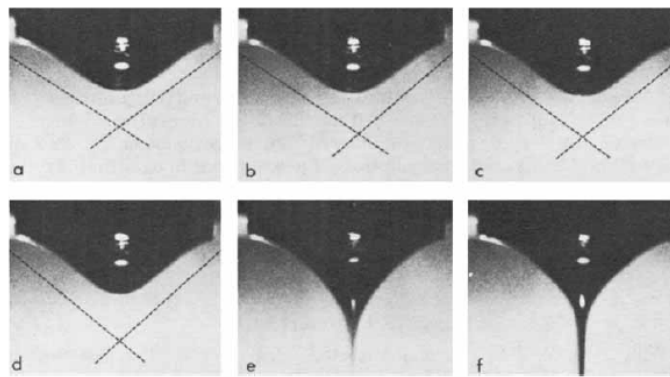


Abb. 2.5 Ausbilden eines Taylor-Konus' [17]
a) - d) Verformung der Tropfensilhouette unterhalb der kritischen Spannung
e), f) Ausbilden eines *Jets* oberhalb der kritischen Spannung

Der entstandene Flüssigkeitsstrahl unterliegt nun mehreren Instabilitäten. Zwei dieser Instabilitäten treten auch beim ungeladenen Flüssigkeitsstrahl auf: die durch die Oberflächenspannung bedingte Rayleigh-Instabilität, welche letztlich den Zerfall des Strahls in Tropfen verursacht, sowie ein mechanisches Verknicken des Strahls (engl. *buckling*). Der Einfluss der Rayleigh-Instabilität nimmt beim Anlegen der Spannung ab, da die Oberflächenspannung der Flüssigkeit mit steigender Oberflächenladung an Bedeutung verliert. Zudem behindert die Anwesenheit polymerer Substanzen im Strahl dessen endgültigen Zerfall zu einzelnen Tropfen. Als entscheidende Instabilitäten für die Ver Streckung des Strahls zeigen sich zwei rein elektrostatisch hervorgerufene Instabilitäten. So liegt innerhalb des Strahls eine

^{*} Benannt nach SIR G. TAYLOR, der besagten Konus 1964 bei der Untersuchung des Zerfalls von Wassertropfen im elektrischen Feld beschrieb [15].

axisymmetrische Instabilität vor, welche durch Unregelmäßigkeiten in der Oberflächenladungsdichte entlang der Faser hervorgerufen wird (Abb. 2.6 a (links)). Hieraus resultiert eine Verstreckung des *Jets* im externen Feld. Außerdem kann dies zur Verstärkung kleiner Unterschiede im Durchmesser des Strahls führen, was im Endeffekt in perlenartigen Verdickungen in der Faser, sogenannten *Beads*, resultiert. Die zweite elektrostatische Instabilität ist nicht axisymmetrisch. Im externen Feld resultiert somit ein Drehmoment auf den *Jet*, was zu einem Verbiegen (engl. *bending*) der Faser führt (Abb. 2.6 a (rechts)). Die *Bending*-Instabilität führt zu einem spiralförmig verlaufenden Strahl, welcher durch die elektrostatische Abstoßung entlang der Faser immer weiter verstreckt wird. Durch die Überlagerung dieser Instabilitäten verläuft der Strahl nun nicht mehr stabil geradlinig, sondern chaotisch innerhalb einer konusförmigen Umhüllenden (Abb. 2.6 b). Ein zunächst verbreitetes Modell, nämlich das Aufspalten des Strahls in mehrere einzelne dünnere Strahlen (engl. *splaying*), welches auf der Beobachtung dieses umhüllenden Kegels aufbaute und die Ausdünnung der Fasern erklären sollte, konnte durch Hochgeschwindigkeitsaufnahmen des Strahls widerlegt werden (Abb. 2.6 c). Vielmehr wird der Strahl, während er sich zur Gegenelektrode hin bewegt, immer weiter verstreckt und ausgedünnt. Die Verringerung des Strahldurchmessers beschleunigt schließlich die Verdampfung des Lösemittels und führt somit zur Verfestigung des Strahls, man erhält ultradünne Polymerfasern.

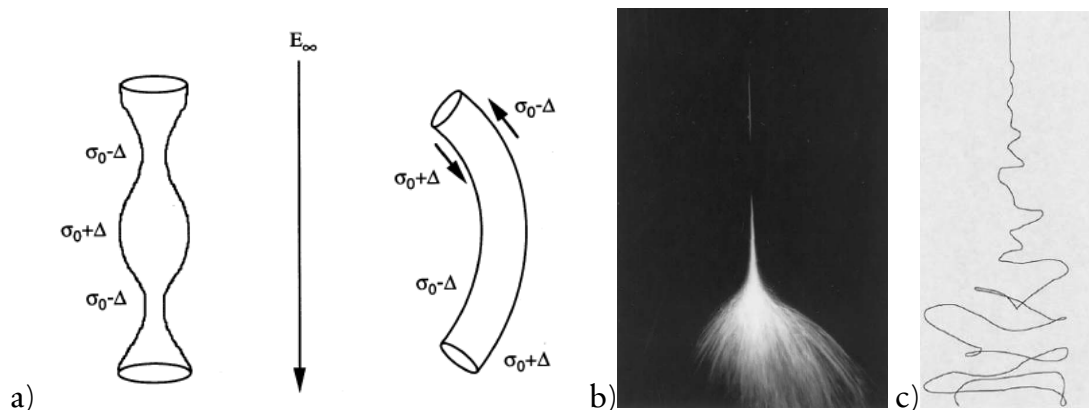


Abb. 2.6 Elektrostatistische Instabilitäten während der Spinnvorgangs [18]
a) axisymmetrische Instabilität (links) und *Bending*-Instabilität (rechts), σ_0 symbolisiert hierbei die ursprüngliche Oberflächenladungsdichte, Δ die Abweichung davon
b) Fotografie des Bereichs der kegelförmigen Umhüllenden
c) Hochgeschwindigkeitsaufnahme im vergleichbaren Bereich wie b), die den verbogenen Verlauf des Strahls zeigt und das *Splaying*-Modell widerlegt.

Dieses Prinzip kann auf vielfältigste Systeme angewendet werden. So lassen sich prinzipiell alle löslichen oder schmelzbaren Polymere mittels Elektrosinnen verarbeiten. Es ist auch möglich, die Lösungen mit weiteren Komponenten zu versehen, seien es weitere Polymere, niedermolekulare Substanzen, Salze oder die vielfältigsten Partikel. Diese Möglichkeiten bietet kein konkurrierendes Verfahren zur Herstellung von Submikrometer-Fasern, die meist auf Polymerschmelzen basieren und aufgrund der erforderlichen Temperaturen viele Zusatzstoffe ausschließen.

Beim Elektrosinnprozess spielen viele Einzelgrößen eine Rolle. Im folgenden Abschnitt soll ein Überblick über die Einflüsse dieser Parameter gegeben werden.

2.2.2 Einfluss der Parameter

Die Größen, welche letztlich den Spinnvorgang beeinflussen, lassen recht gut in „Lösungseigenschaften“, „Prozessparameter“ und „externe Bedingungen“ einteilen. Die wichtigsten Parameter zur Kontrolle der resultierenden Faserstrukturen sind die Eigenschaften der Spinnlösung, für den Spinnprozess selber spielen aber auch die direkt regelbaren Prozessparameter und die allgemeinen Umgebungsbedingungen eine große Rolle.

Lösungseigenschaften

(Viskosität, Leitfähigkeit, Oberflächenspannung)

Den größten Einfluss auf die resultierenden Fasern haben die Eigenschaften der vorgelegten Polymerlösung. Jedes Polymer-Lösemittel-System zeigt sehr eigene Charakteristika beim Elektrosinnen. Der Einfluss einiger Größen lässt sich aber auch verallgemeinern. So haben das Molekulargewicht des verwendeten Polymers und dessen Konzentration in der Lösung direkte Auswirkung auf die Viskosität der Lösung.

Sehr niedrig viskose Lösungen (niedriges Molekulargewicht bzw. niedrige Konzentration) können nicht zu Fasern versponnen werden. Es tritt lediglich *Electrospraying* auf, was darauf zurückzuführen ist, dass sich die Polymermoleküle noch nicht ausreichend miteinander verhaken (engl. *entanglement*). Erhöht man die Konzentration oder das Molekulargewicht, findet schließlich ein *Entanglement* statt und es können sich Fasern ausbilden. Zunächst finden sich noch zahlreiche Verdickungen (engl. *beads*) entlang der Faser, was zeigt, dass sich in relativ dünnflüssigen Systemen noch eine Rayleigh-Instabilität bemerkbar machen kann [19]. Bei höherer Viskosität verschwinden diese *Beads* jedoch, da die Beweglichkeit innerhalb der Lösung zu gering wird, um innerhalb einer kurzen Zeitspanne Tropfen zu formen. Hierbei spielt natürlich auch die Oberflächenspannung der Lösung eine

entscheidende Rolle. So bilden sich bei großer Oberflächenspannung mehr *Beads* aus als bei Systemen niedrigerer Oberflächenspannung. Die entstehenden Strukturen kann man variieren, indem man der Lösung Substanzen zusetzt, welche die Oberflächenspannung herabsetzen, und somit homogene glatte Fasern erhält [20]. Mit steigender Viskosität der Lösung steigt üblicherweise auch der durchschnittliche Faserdurchmesser an, da die Verstreckung des Strahls gebremst wird und die *Bending*-Instabilität auch deutlich später einsetzt, die Dauer des Verstreckens dadurch also verkürzt wird [21]. Bei zu hoher Viskosität wird der Spinnvorgang letztlich vollkommen verhindert, da die Lösung an der Kanüle zu schnell verklumpt oder die Kanüle verstopft.

Die Leitfähigkeit der Lösung spielt insofern eine große Rolle, als das Ausdünnen des *Jets* vornehmlich aus der elektrostatischen Abstoßung der im Strahl befindlichen Ladungsträger resultiert. Erhöht man die Leitfähigkeit der Lösung, z. B. durch Zugabe von Salzen, können sich mehr Ladungen im Strahl aufhalten und die Verstreckung nimmt zu. Man kann so den Faserdurchmesser weiter verkleinern, das Auftreten von *Beads* verringern oder auch die zum Spinnen benötigte Feldstärke verringern [22]. Allerdings gibt es auch den gegenteiligen Effekt, dass ionische Substanzen innerhalb der Lösung zu einer Viskositätssteigerung führen können und somit der elektrostatische Effekt durch das veränderte Flüssigkeitsverhalten wieder aufgehoben wird und eventuell sogar dickere Fasern entstehen als ohne den Zusatz von Salzen [21].

Prozessparameter

(Feldstärke, Flussrate, Spinn-Distanz, Kanüle, Temperatur der Lösung)

Essenziell für einen stabilen Spinnvorgang ist die Abstimmung von angelegter Spannung, also der wirkenden Feldstärke, und der Flussrate, mit der die Polymerlösung durch die Kanüle gedrückt wird. In einem gewissen Bereich dieser beiden Größen können Fasern sauber abgeschieden werden. Je höher die angelegte Spannung, desto größer ist die auf den Strahl wirkende Beschleunigung, was einen erhöhten Materialtransport von der Kanüle zur Gegenelektrode mit sich bringt. Ist die Flussrate zu niedrig eingeregelt, so kommt es zu sehr instabilen Spinnvorgängen, da die Lösung nicht kontinuierlich zur Verfügung steht und der *Jet* immer wieder abreißt. Der Tropfen beginnt förmlich zu oszillieren und man erhält sehr inhomogene Fasern. Ist die Flussrate jedoch zu hoch eingestellt, so liegt es auf der Hand, dass der Überfluss an Polymerlösung nicht im Strahl abtransportiert werden kann. Es kommt zum Abtropfen der Lösung und somit ebenfalls zu instabilen Spinnbedingungen. Zwischen diesen beiden Grenzbereichen kann über Spannung und Flussrate moderat Einfluss auf den Faserdurchmesser genommen werden.

Vergleichsweise hohe Spannungen führen zu einer stärkeren Verstreckung der Faser, was in etwas geringeren Faserdurchmessern resultiert [23, 24]. ZHAO et al. berichteten aber auch den gegenteiligen Effekt und führten dies auf die kürzere Dauer der Verstreckung zurück, da der Strahl bei hoher Spannung schneller zur Gegenelektrode gezogen wird als bei niedrigeren Spannungen [25]. Außerdem ist der *Jet* knapp oberhalb der kritischen Spannung am stabilsten und die Fasern werden so erfahrungsgemäß homogener. Der Faserdurchmesser lässt sich prinzipiell auch über die Flussrate verändern, da der Jet bei hoher Flussrate an Volumen zunimmt [26, 27]. Der Einfluss der Flussrate gerät aber schnell an seine Grenzen, da ein verhältnismäßig dicker Strahl mehr Zeit benötigt, um sich zu verfestigen. Sowohl die Spannung als auch die Flussrate stellen demnach keine wirklich praktikablen Stellschrauben für den resultierenden Faserdurchmesser dar, hier sollte man auf die Lösungseigenschaften wie Konzentration und Molekulargewicht setzen und Spannung wie Flussrate darauf einregeln, dass der Spinnvorgang stabil läuft.

Man könnte annehmen, dass auch die Distanz zwischen Kanüle und Gegenelektrode eine gewisse Rolle spielt. Je größer die Distanz, desto länger kann der Strahl verstreckt werden, desto dünner wird die resultierende Faser. Die maximale Verstreckung ist aber verhältnismäßig zügig erreicht, sodass der Abstand im üblichen Bereich von mehr als 10 cm nicht zwangsläufig eine ausschlaggebende Rolle spielt.

Weiterhin hat der Durchmesser der Kanüle ebenfalls einen gewissen Einfluss. Eine kleinere Öffnung resultiert in dünneren und homogeneren Fasern [28], aber natürlich muss die Kanüle groß genug sein, um für die Polymerlösung keinen zu großen Widerstand darzustellen. Man sollte außerdem stets darauf achten, dass die Kanülenöffnung möglichst symmetrisch gestaltet ist, damit das wirkende Feld homogener erscheint und auch der austretende Tropfen eine gleichmäßige Form behält.

Ein weiterer wichtiger Prozessparameter ist die Temperatur der Lösung. Eine höhere Temperatur erhöht den Dampfdruck des Lösemittels und verringert gleichzeitig die Viskosität der Lösung. DEMIR et al. konnten so für Polyurethan sehr hochkonzentrierte Lösungen verspinnen und berichteten über „überraschend einheitliche“ Faserdurchmesser [29]. Des Weiteren kann man die Temperatur aber auch herabsetzen. Dies verlangsamt die Verdunstung des Lösemittels und ermöglicht das Zusammenkleben elektrogesponnener Fasern zu schwammartig verknüpften Matten (Abb. 2.7), was die Herstellung einer weiteren Zielstruktur, hochporösen stabilen Membranen, durch Elektrospleinverfahren ermöglicht.

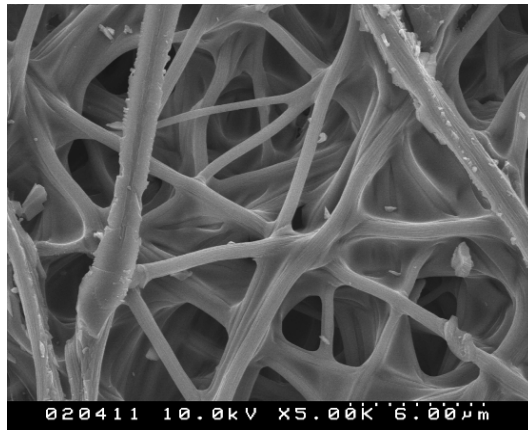


Abb. 2.7 Spinnen mit sehr kühler Lösung führt zu verbundenen Fasern innerhalb einer „Schwamm-Struktur“
(TiO₂-Fasern, durch Verspinnen einer mit Trockeneis gekühlten Lösung)

Umgebungsparameter

(Luftfeuchtigkeit, Umgebungstemperatur)

Neben dem wichtigen Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Oberflächenstruktur, was später behandelt werden soll (Abschnitt 2.2.3), zeigen sich auch Auswirkungen auf den Spinnvorgang selbst. Nicht selten wird der Spinnprozess durch zu niedrige oder zu hohe Luftfeuchtigkeit schwieriger oder ist nur unter angepassten Prozessparametern möglich. DING et al. erwähnten den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Verdunstungsrate des Lösemittels [30]. So bildete sich beim Spinnen von Polyacrylsäure (PAA) aus Ethanol je nach Luftfeuchtigkeit unterschiedliche Fasermatten aus: Bei 20 und 45 % rel. hum. wurden Fasermatten aus Einzelfasern abgeschieden, bei 75 % rel. hum. resultierten sehr viel dickere „Fasern“, welche aber feucht abgeschieden wurden und eher einen porösen Film bildeten. Zusätzlich zur verzögerten Verdunstung des Lösemittels könnte hierbei auch eine Rolle spielen, dass PAA in Wasser gut löslich ist. Ein weiterer möglicher Zusammenhang besteht auch zur elektrostatischen Beladung des *Jets*. So könnte eine hohe Luftfeuchtigkeit zu beschleunigten Entladung des Strahls führen und so einen Spinnprozess verändern oder gar ganz verhindern [31, 32]. Genauere Untersuchungen hierzu stehen allerdings noch aus, was bisher vermutlich am großen apparativen Aufwand gescheitert ist. Auch der Einfluss der Umgebungstemperatur ist noch nicht ausführlich untersucht, es bleibt aber zu vermuten, dass sie auch einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Verdunstung des Lösemittels hat, und somit auch auf den Durchmesser und die Morphologie der resultierenden Fasern.

Das zunächst einfach erscheinende Prinzip des Elektrosplennens erweist sich demnach als sehr komplexer Vorgang, welcher von vielen verschiedenen Parametern abhängt. Und als sei der Einfluss der Splennparameter auf den Splennvorgang und den Durchmesser der Fasern noch nicht genug, lassen sich außerdem die unterschiedlichsten Fasermorphologien realisieren. Im nächsten Abschnitt soll hierzu ein kurzer Überblick gegeben werden.

2.2.3 Einstellbare Fasermorphologien

Die Morphologie einer elektrosplennenen Faser hängt stark von den Polymer/Lösemittel-Systemen und den gewählten Bedingungen ab. Der „Normalfall“ sei eine zylindrische glatte Faser, tatsächlich sind aber, sowohl bezüglich der Geometrie der Faser als auch ihrer Oberflächenstrukturierung, viele andere Morphologien gezielt zugänglich.

Verschiedene Fasergeometrien

Die häufigste Abweichung von der ideal zylindrischen Faser ist das Auftreten von Verdickungen, sogenannten *Beads*, welche die Faser als Perlenschnur erscheinen lassen. Die Form der *Beads* kann von spindelförmig bis kugelig variieren. Weitere interessante Faserformen sind Bänder und verzweigte Fasern (Abb. 2.8).

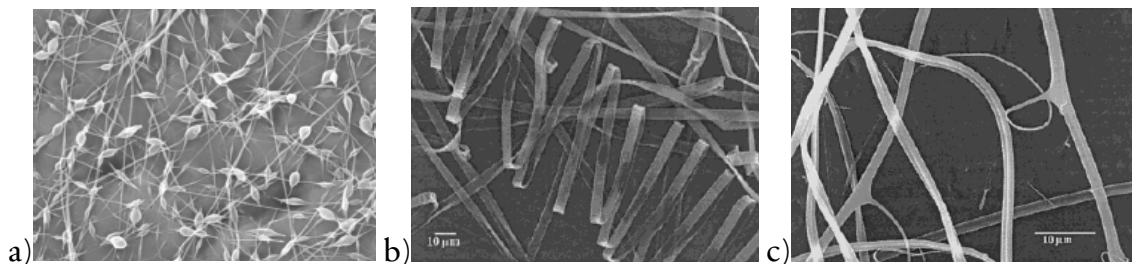


Abb. 2.8 Verschiedene Fasergeometrien, die über Elektrosplennen zugänglich sind
a) Fasern mit *Beads* [20]
b) Bandstrukturen [33]
c) verzweigte Fasern [33]

Das Auftreten von *Beads* kann primär auf eine ausgeprägte Rayleigh-Instabilität des Jets zurückgeführt werden. Dies ist besonders dann der Fall, wenn die Viskosität der Lösung relativ niedrig ist, man kann also vornehmlich über die Konzentration und das Molekulargewicht Einfluss nehmen. Bei niedrigen Konzentrationen oder geringem Molekulargewicht des Polymers ist die Ausbildung von *Beads* relativ wahrscheinlich. Weiterhin spielt das Ausmaß der Verstreckung des Jets eine große Rolle. Während die axisymmetrische Instabilität das Ausbilden von *Beads* begünstigt,

kann die *Bending*-Instabilität entstehende Verdickungen mit der Zeit so weit auseinander ziehen, dass diese Teil einer homogenen Faser werden. Tritt die *Bending*-Instabilität also sehr spät auf, oder verkürzt man den Abstand zur Gegenelektrode, so bleibt nicht genug Zeit, um die Faser vollständig zu verstrecken und es resultieren *Beads* entlang der Faser. Sollen dagegen keine *Beads* in der Faser gebildet werden, können zugegebene Salze die Ladungsdichte im *Jet* erhöhen und die Verstreckung beschleunigen, denselben Effekt hat eine höhere Feldstärke.

Immer wieder finden sich Parameter, bei denen während des Spinnvorgangs bandartige Strukturen entstehen. Dieses Phänomen ist allerdings noch so gut wie nicht aufgeklärt. Der bislang einzige Versuch einer Erklärung ist, dass sich während des Spinnens eine feste Polymerhaut auf dem *Jet* ausbildet, während das Innere des Strahls noch flüssig bleibt. Verdunstet schließlich auch das Lösemittel aus dem Inneren, führt der Luftdruck dazu, dass sich zunächst elliptische und schließlich flache Bänder ausbilden. Unterstützt wird das Abflachen zu Bändern durch eine Ansammlung der zunächst homogen verteilten elektrischen Ladungen an den schmalen Enden der Ellipse [33].

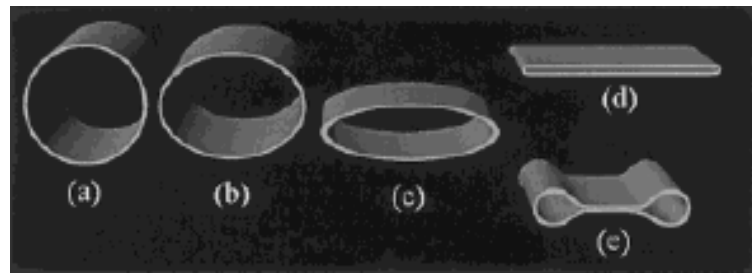


Abb. 2.9 Modell zum Ausbilden von Bandstrukturen[33]
a) Bilden einer Außenhaut auf dem *Jet*
b), c) Abflachen der Faser durch Verdunstung des Lösemittels
d) vollständig abgeflachte Bandfaser
e) Bandfaser mit verdickten Rändern

Dieses Modell kann allerdings folgende Beobachtung von HOLZMEISTER nicht erklären: Bandstrukturen werden nur in einem schmalen Konzentrationsbereich ausgebildet, darunter wie darüber entstehen zylindrische Fasern [34]. Außerdem liefert es keine befriedigende Antwort auf die Frage, warum beim Kollaps der Faser-Außenwand nur Bänder entstehen und keine unregelmäßig kollabierten Fasern.

Verzweigte Fasern sind ein Phänomen, dessen Ursache ebenfalls noch nicht vollständig geklärt ist. Das Auftreten von Verzweigungen resultiert aber höchstwahrscheinlich aus einer lokalen Ladungsüberhöhung innerhalb des *Jets*. So

verändert sich der Strahl aufgrund der Lösemittelverdunstung und der Verstreckung kontinuierlich. Überwindet die Ladungsdichte in einem Punkt des *Jets* einen kritischen Wert, so kann, sofern die Flüssigkeit noch nicht zu viskos ist, ein zweiter Strahl erzeugt werden, um so die Ladungsträgerdichte zu verringern. Die Verzweigungen sind meist dünner als der die Primär-Faser und treten in einem Winkel von nahezu 90 ° aus dieser heraus [33].

Da die tatsächlichen Ursachen für Bandstrukturen und Verzweigungen noch nicht im Detail geklärt sind, kann man hierbei aber lediglich auf empirische Untersuchungen zurückgreifen, um solche Strukturen gezielt herzustellen.

Poröse und oberflächenstrukturierte Fasern

Neben der Fasergeometrie spielt oft auch die Porosität eines Materials eine Rolle. Sollen durchgängig poröse Fasern erzeugt werden, kann dies über Entmischungsprozesse gewährleistet werden. So können Polymerlegierungen (engl. *blend*) versponnen werden, welche bei der Verdunstung des Lösemittels in unterschiedliche Bereiche separieren. Das Entfernen einer Komponente kann so zu sehr porösen Fasern führen (Abb. 2.10 a) [35, 36]. Entmischungsphänomene können auch bei Polymerlösungen einer einzigen Komponente auftreten. Prominentes Beispiel ist hier das Polylactid (PLA), welches beim Spinnen einer Dichlormethan-Lösung direkt poröse Fasern ergibt, vermutlich weil beim Spinnprozess durch Konzentrations- und Temperaturänderung die Binodale überschritten wird und ein metastabiles System entsteht. Durch Keimbildung oder Überschreiten der Spinodalen (Abkühlung oder weitere Änderung der Zusammensetzung) kann eine Entmischung stattfinden (Abb. 2.10 b) [37, 38].

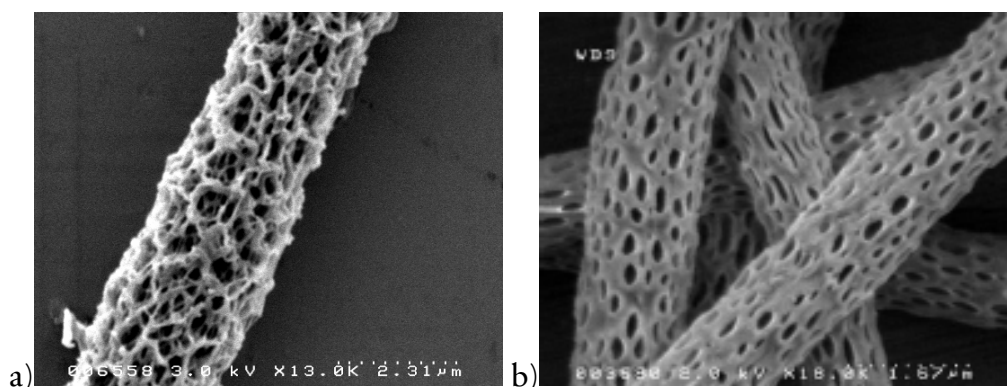


Abb. 2.10 Poröse Fasern durch Entmischungsphänomene
a) Verspinnen eines *Blends* aus PLA und PEO, nach Entfernen der PEO-Komponente mit Wasser [36]
b) Verspinnen von PLLA aus Dichlormethan, direkte Entmischung während des Spinnvorgangs [34]

Eine Oberflächenstrukturierung kann aber auch durch kondensierte Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche des *Jets* hervorgerufen werden, deren Verdunstung den Polymerfilm lokal abkühlt und so zur Strukturierung der Faser führt (Abb. 2.11) [24, 39, 40]. Diese sogenannten „*Breath Figures*“ entstehen zum Beispiel bei hoher Luftfeuchtigkeit während des Spinnvorgangs.

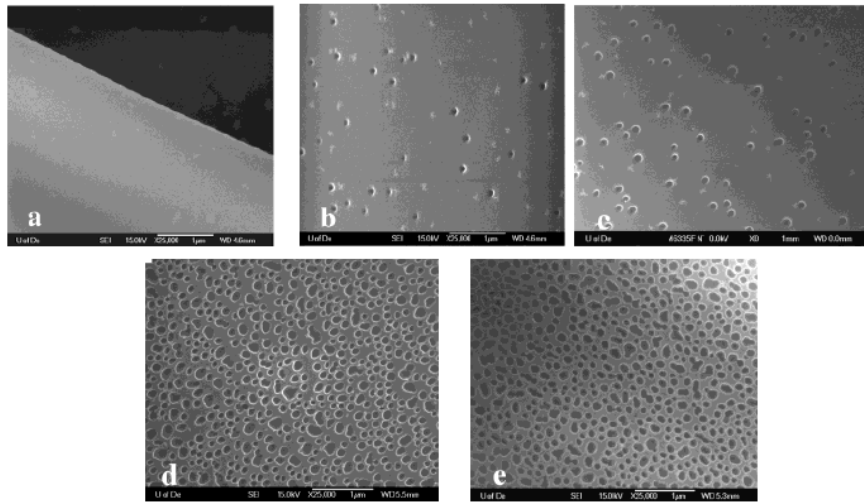


Abb. 2.11 SEM-Aufnahmen von PS-Fasern, versponnen aus THF bei unterschiedlicher relativer Luftfeuchte (% rel. hum.), Auftreten sogenannter *Breath Figures* [40]
a) < 25 %, b) 31-38 %, c) 40-45 %, d) 50-59 % und e) 60-72 %

2.2.4 Design der Fasermatte über spezielle Gegenelektroden

Beim herkömmlichen Elektrospinnen mit einer flachen statischen Gegenelektrode resultiert an der Gegenelektrode ein chaotisches Vlies. Man erhält also keinerlei Vorzugsorientierung. Hinsichtlich einiger Anwendungen ist eine solche Kontrolle aber wünschenswert, wenn nicht notwendig. Dies kann durch spezielle Gegenelektroden gewährleistet werden.

Parallele Ausrichtung der Fasern

Um eine Orientierung der Fasern entlang einer Vorzugsachse zu erhalten existieren bereits etablierte Verfahren. So kann man mittels einer sehr schnell rotierenden Rolle als Gegenelektrode die entstehenden Fasern direkt aufwickeln und das entstehende Vlies mit einem guten Orientierungsparameter ausstatten. Die Geschwindigkeit des Substrats, in diesem Fall der Außenwand des rotierenden Zylinders, muss hierbei größer sein als die der Faserabscheidung. Eine solche Apparatur und die hiermit hergestellten Fasermatten sind in Abb. 2.12 dargestellt.

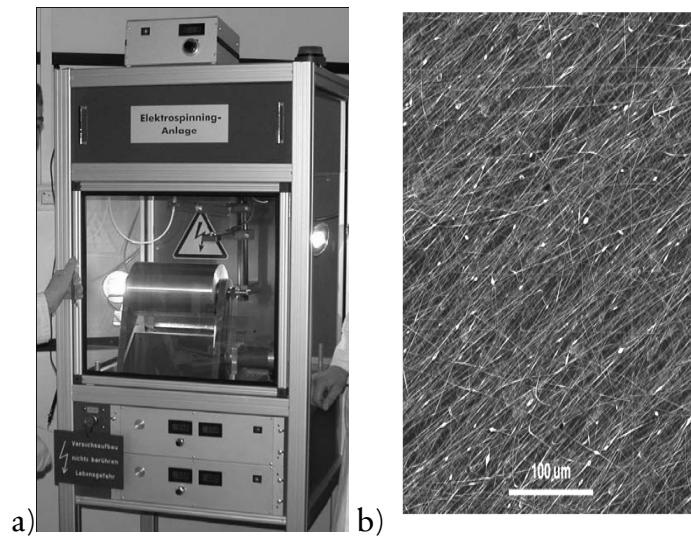


Abb. 2.12 Parallele Orientierung der Fasern durch schnelles Aufwickeln auf einem rotierenden Zylinder [41]
a) Elektrospinn-Apparatur mit Rolle als Substrat
b) orientiertes Vlies aus Poly-L-lactid (PLLA)

Eine weitere Methode Fasern zu orientieren wurde 2003 von DERSCH et al. entdeckt [42]. So konnte gezeigt werden, dass auf einem sehr schmalen rechteckigen Rahmen zunächst nahezu parallele Fasern abgeschieden werden. Die Vorzugsrichtung liegt hierbei entlang der kurzen Achse des Rahmens (Abb. 2.13).

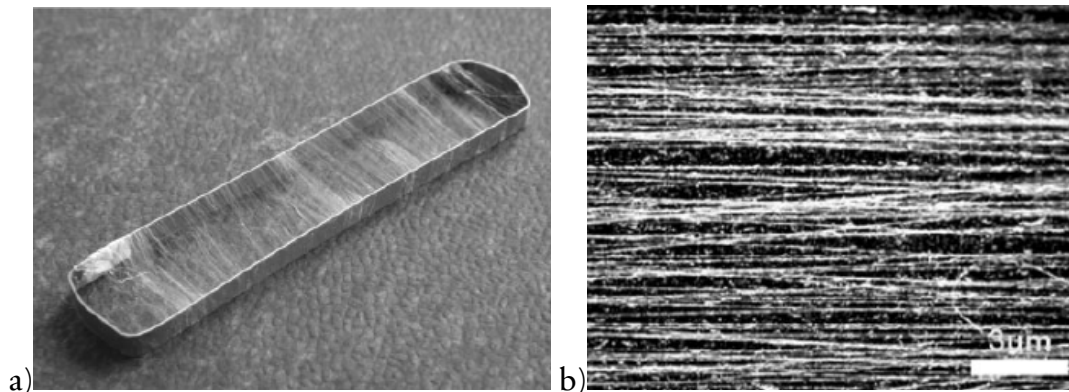


Abb. 2.13 Einfluss der Form der Gegenelektrode [42]
a) schmaler Rahmen aus Aluminium mit orientierten Fasern aus Polylactid
b) SEM-Aufnahme der parallelen Ausrichtung

Eine solche Orientierung kann man sich anhand der elektrostatischen Vorgänge an der Gegenelektrode veranschaulichen. Die geladene Faser gerät, je näher sie der

Gegenelektrode kommt, immer mehr in deren elektrostatischen Einfluss. Bei Verwendung einer flachen ausgedehnten Gegenelektrode wirkt in der Nähe der Gegenelektrode ein nahezu homogenes elektrisches Feld. Die Ladungen innerhalb der Fasern werden demnach keinerlei seitwärts gerichteten Kräfte durch das externe Feld verspüren. Zeichnet sich die Gegenelektrode jedoch dadurch aus, dass durch leitende und nicht leitende Bereiche Inhomogenitäten im Feld entstehen, so hat dies zusätzliche orientierende Kräfte auf die Faser zur Folge. Man kann sich diesen Gedanken anhand der elektrischen Feldlinien recht gut veranschaulichen (Abb. 2.14).

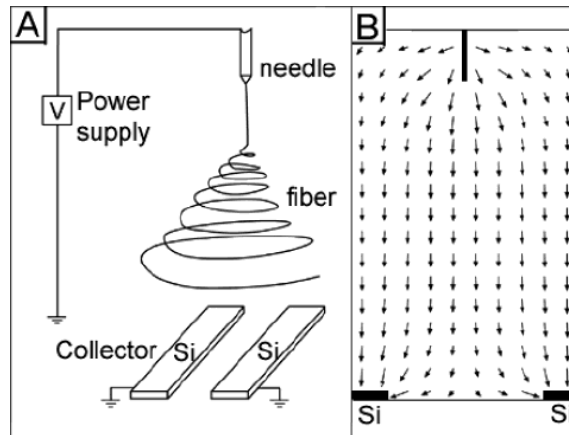


Abb. 2.14 Veranschaulichung des wirkenden Drehmoments anhand der elektrischen Feldliniendichte [43]

LI et al. fanden weiterhin eine Abhängigkeit der Orientierung von der Abscheidungsdauer [44]. So waren die ersten Faserlagen, nach einer Sekunde Abscheidungsdauer, verhältnismäßig ungeordnet, nach fünf Sekunden schon deutlich besser und nach 30 Sekunden nahezu parallel orientiert. Dieser Effekt konnte auf Restladungen innerhalb der bereits abgeschiedenen Fasern zurückgeführt werden, welche eine Ablage der nächsten Faserlage unter einem anderen Winkel benachteiligen. Energetisch günstiger ist es für die Fasern, sich in die Lücken zwischen den bereits abgelegten Fasern zu legen (Abb. 2.15 b). Erfahrungsgemäß kommt es aber bei deutlich größeren Spindauern erneut zu ungeordneteren Fasermatten. Eine qualitative Erklärung dieser letzten Beobachtung könnte folgendermaßen lauten: Ab einer gewissen Mattendichte scheinen die Restladungen innerhalb der Matte wieder als homogener, elektrostatisch eher ungünstiger, Bereich zu wirken und die zuvor beobachtete orientierende Wirkung bereits abgeschiedener Fasern verschwindet wieder (Abb. 2.15 c).

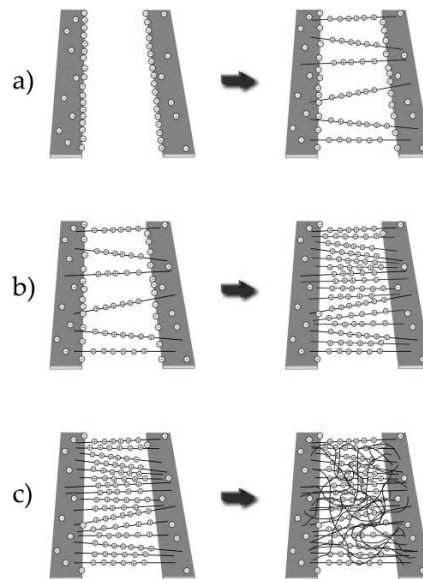


Abb. 2.15 Schema zum Ablauf der elektrostatistischen Faserorientierung zwischen zwei parallelen Elektroden
a) Orientierung der ersten Fasern durch Feldüberhöhung an den Elektrodenkanten
b) unterstützende Wirkung der Restladungen auf den bereits abgeschiedenen Fasern
c) Verlust der Orientierungseffekte bei dichten Fasermatten

Es existieren demnach zwei gute Prinzipien, um elektrogesponnene Faservliese in ihrer Gestalt, insbesondere ihrer Ausrichtung, zu beeinflussen.

Sowohl zur Strukturierung der Gegenelektrode als auch der Rotationsorientierung seien hier noch eigene Versuche erwähnt, welche am Rande der Untersuchungen zu dieser Arbeit durchgeführt wurden und diese beiden bereits bekannten Prinzipien der Vlies-Strukturierung sinnvoll erweitern.

Anordnung orientierter und weniger orientierter Bereiche in einem Gitter

Analog zu den Versuchen, mittels Rahmen oder Leiterbahnen eine Orientierung der Fasern zu erlangen, kann eine lokale Feldüberhöhung an der Gegenelektrode auch genutzt werden, um das Vlies in regelmäßiger Art und Weise zu strukturieren. Hierzu wurde ein regelmäßiges Gitter aus Metallspitzen als Gegenelektrode verwendet. Die Metallspitzen müssten hier als Bereiche sehr hoher Feldstärke eine große orientierende Wirkung zeigen, wobei die Wahrscheinlichkeit, dass eine Faser beim Abscheiden zwischen zwei direkt benachbarten Spitzen spannt, sehr groß sein wird. Etwas kleiner wird die Wahrscheinlichkeit sein, dass sie beim übernächsten Nachbarn angelangt und so weiter. Dieser Gedanke ist einmal in Abb. 2.16 a veranschaulicht worden.

Die jeweils nächsten Nachbarn eines hexagonalen Gitters aus Feldspitzen sind mittels dicker schwarzer Linien miteinander verbunden, die jeweils übernächsten mittels dünnerer dunkelgrauer und die darauf folgenden mittels dünner hellgrauer. Diese Linien sollen die Wahrscheinlichkeit, dass eine Faser diese beiden Spitzen miteinander verknüpft, symbolisieren. Tatsächlich fand sich ein solches Muster wieder, als auf eine Gegenelektrode aus regelmäßig angeordneten geerdeten Metallspitzen, einem „Nagelbett“, gesponnen wurde (Abb. 2.16 b).

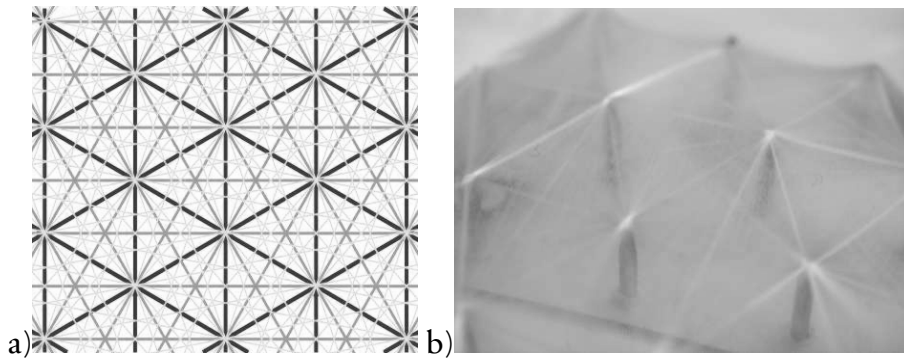


Abb. 2.16 Strukturierung eines elektrogewebenen Vlieses über ein regelmäßiges Nagelbett als Gegenelektrode
a) Muster durch formales Verbinden nächster (schwarz), übernächster (dunkelgrau) und drittnächster Nachbarn (hellgrau) im hexagonalen Gitter
b) auf ein „Nagelbett“ gesponnenes Vlies aus Polyacrylnitril (der Abstand der Spitzen beträgt 1 cm)

Deutlich erkennt man die dichter besponnenen orientierten Bereiche zwischen zwei direkt benachbarten Spitzen und die etwas weniger starken Verbindungen zwischen zwei übernächsten Nachbarn. Die dritte Generation dieser Orientierung ist nicht mehr auszumachen, stattdessen sind die Zwischenräume mit einem sehr dünnen weitgehend ungeordneten Vlies überspannt. Der, die Orientierung unterstützende, Einfluss der Restladungen zur parallelen Anordnung der Fasern wird hier nicht zu finden sein, da zwischen zwei gleichsam punktförmigen Elektroden schon sehr schnell kein elektrostatisch günstiger Ablagebereich für die Fasern mehr zu finden sein wird. Möglicherweise ermöglicht genau dieser Zeitpunkt aber die Ausbildung der zweitgünstigeren Verbindungen. Schließlich bildet sich auch hier ein verbindendes chaotisches Vlies zwischen den Bereichen größerer Ordnung aus, da keinerlei durch die Gegenelektrode induziertes Drehmoment mehr dominieren kann.

Tangentiale Orientierung innerhalb eines runden Vlieses

Verwendet man statt einer zylindrischen Rolle einen sehr schnell rotierenden Teller als Gegenelektrode ist es möglich ein rundes Faservlies mit tangentialer Faserorientierung herzustellen. Wie bei der parallelen Orientierung durch eine rotierende Rolle wird, sofern die Geschwindigkeit der Gegenelektrode größer ist als die der Faserabscheidung, eine einzige Vorzugsrichtung vorgegeben. Das Besondere bei der Anwendung eines Tellers ist aber, dass hierbei ein Geschwindigkeitsgradient vom Mittelpunkt nach außen hin vorliegt. Man kann also davon ausgehen, dass die Orientierung der Fasern bei großer Rotationsgeschwindigkeit des Substrats ganz außen am Tellerrand nahezu perfekt tangential sein wird, im Mittelpunkt aber, wo die Geschwindigkeit der Gegenelektrode gegen Null geht, ungeordnete Fasern vorherrschen. Als Illustration dieses Gedankens soll Abb. 2.17 dienen.

Hierfür wurden zehn parallel verlaufende Faserstränge angenommen, welche in Anlehnung an eine zweite *Bending*-Instabilität Verschlaufungen aufweisen. Der angenommene Faserverlauf ohne Rotation des Substrats ist links dargestellt. Unterwirft man nun das System einer schnellen Rotation, erhält man eine Matte, wie sie in der rechten Darstellung gezeigt wird. Es sei betont, dass die Annahmen über den Faserverlauf ohne Rotation des Substrats sicher nicht der Realität entsprechen, wo ein chaotischer Faserverlauf vorherrscht. Das Grundprinzip lässt sich aber hieran verdeutlichen. Die tatsächliche Modellierung wäre sicherlich dann notwendig, wenn man gezielt einen bestimmten Orientierungsgradienten in die Fasermatte einbringen wollte. Als qualitative Illustration soll diese sehr vereinfachte Variante jedoch genügen.

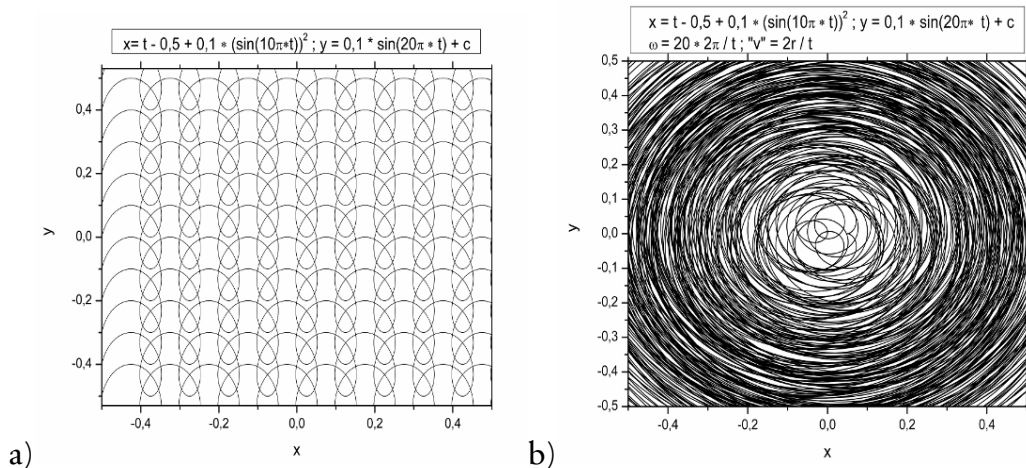


Abb. 2.17 Idealisierte Berechnung der Rotationsorientierung
a) Darstellung des angenommenen Faserverlaufs ohne Rotation des Substrats
b) resultierende Tangentialausrichtung der Fasern durch schnelle Rotation der Gegenelektrode (20 Umdrehungen pro Faserdurchlauf)

Die resultierenden Fasermatten, welche beim Spinnen von Celluloseacetat auf einen Drehteller bei ungefähr 2000 U/min entstanden (Abb. 2.18), sollen als Beleg des Prinzips dienen. Das Foto (a) zeigt die Fasermatte durch zwei gekreuzte Polarisationsfolien, welche die (doppelbrechenden) Celluloseacetat-Fasern optimal kontrastieren und so die Orientierung derselben besser sichtbar machen. Die SEM-Aufnahmen (b, c) belegen die graduelle Ordnung von rein tangentialer Orientierung am Rand der Matte bis zum vollkommen ungeordneten Bereich in der Mitte.

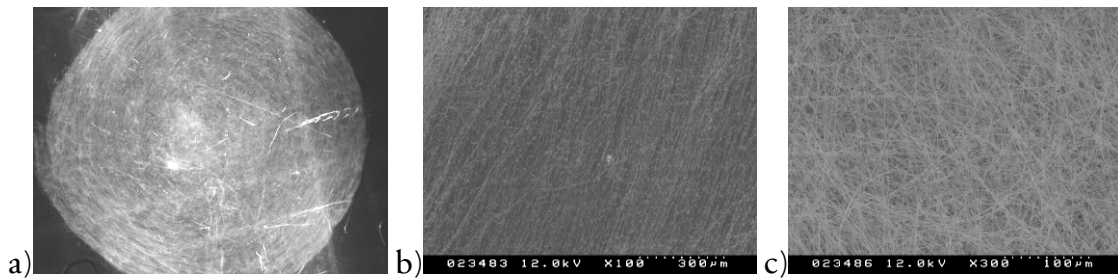


Abb. 2.18 Auf einem Drehteller (~ 10.000 U/min) abgeschiedene Fasermatte aus Celluloseacetat
a) gesamte Matte, $d \sim 10$ cm (Fotografie durch zwei gekreuzte Polarisationsfilter)
b) tangential orientierte Fasern am Rand der Matte (SEM-Aufnahme)
c) ungeordneter Bereich in der Mitte der Matte (SEM-Aufnahme)

2.2.5 Massenproduktion und hochpräzise Abscheidung

Das Elektrospleinverfahren bietet eine Vielzahl an Möglichkeiten, um Fasern mit definierter Gestalt, einem bestimmten Durchmesser und unterschiedlichsten Materialien herzustellen. Allerdings bietet die herkömmlich verwendete Spinnapparatur die eine oder andere Schwäche. So ist man bezüglich der Produktivität der Anlage relativ stark eingeschränkt, was eine wirtschaftliche Produktion mit den einfachen Spinnanlagen anbelangt. Ein großes Produktionsvolumen ist allerdings essenziell, wenn es um kommerzielle Anwendungen der Fasern geht.

Eine weitere Eigenschaft des geläufigen Elektrospleinens ist weiterhin, dass das Produkt ein mehr oder weniger chaotisches Vlies ist. Auch durch die erwähnten Orientierungsverfahren erhält man lediglich ein großflächiges Produkt aus Nanofasern, deren räumliche Ausrichtung zwar im statistischen Mittel beeinflusst werden kann, deren Position selbst allerdings weitgehend zufällig zustande kommt. Eine definierte Lage einer einzelnen Nanofaser würde im Bereich der Mikroelektronik und der Mikrofluidik neue Wege eröffnen können.

Massenproduktion elektrogespinnener Fasern

In Hinblick auf eine großtechnische Anwendung des Elektrospinnens, gelangt man sehr schnell an den Punkt, an dem die Produktionsgeschwindigkeit einer herkömmlichen Spinn-Apparatur viel zu gering wird, denn viele Anwendungen verlangen nach einer Massenproduktion von Nanofasern. Um die Produktivität des Verfahrens zu erhöhen, wird gemeinhin die Anzahl der gleichzeitig auftretenden Jets erhöht. Die Ein-Düsen-Anordnung, wie sie im Labor gute Dienste leistet, reicht hier schlicht nicht mehr aus. Mittlerweile gibt es schon einige Lösungsansätze zum sogenannten Multijet-Elektrospinnen, was das Elektrospinnen in jüngster Zeit zu einem industriell im großen Maßstab verwendeten Verfahren machen konnte. Auf die verschiedenen Möglichkeiten, viele Jets zu erzeugen, soll im Folgenden kurz eingegangen werden.

Die am nächsten liegende Idee zur Erzeugung vieler Jets ist die Verwendung mehrerer Düsen. Dies ist auch das bislang am häufigsten verwendete Prinzip zum Multijet-Elektrospinnen.

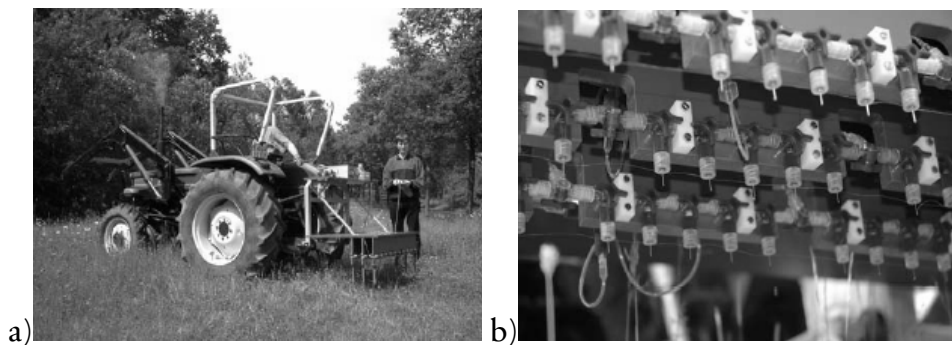


Abb. 2.19 Beispiel einer Multi-Düsen-Apparatur, hier eine Vorrichtung zum Aufbringen von, mit Wirkstoffen beladenen, Polymernanofasern in der landwirtschaftlichen Schädlingsbekämpfung [41]

Die Vorteile einer solchen Apparatur sind, dass die Parameter einer Ein-Düsen-Apparatur in einem gewissen Rahmen vergleichbar sind. So kann man beispielsweise den wichtigen Einfluss der Düsengeometrie direkt von einer auf mehrere Düsen übertragen. Lediglich die elektrostatischen Wechselwirkungen der Jets untereinander verändern das Spinnverhalten in einer moderaten Weise. Ein großer Nachteil einer Multi-Jet-Anlage mit vielen einzelnen Kanülen ist jedoch, dass die Düsen, je nach zu verspinnendem System, schnell verstopfen können und so weitere Reinigungsvorrichtungen erfordern.

Die radikale Antwort auf diesen Nachteil sind *Multi-Jet*-Vorrichtungen, die auf Kanülen vollkommen verzichten, sogenannte „Aufwärts“-Spinnverfahren. Tatsächlich ist es nämlich möglich, aus einer Polymerlösung, welche sich in einem nach oben offenen Gefäß befindet, mehrere Jets gleichzeitig heraus zu zwingen. Hierzu sind allerdings sehr große elektrische Spannungen notwendig. Man kann die Spannung verringern, indem man an der Oberfläche der Spinnlösung Inhomogenitäten bezüglich der Feldstärke induziert. Dies kann zum Beispiel über eine rotierende kontaktierte Walze geschehen, die in ein Reservoir aus Polymerlösung eintaucht. Durch Rotation der Walze wird kontinuierlich Lösung an die Oberkante derselben transportiert. Hier werden schließlich viele *Jets* gleichzeitig erzeugt und eine Massenproduktion wird ermöglicht [45].

Hochpräzisions-Elektrospinnen (definierte Einzelfasern)

Neben der Massenproduktion von ultradünnen Fasern gibt es auch einen Bedarf an präzise abgeschiedenen Einzelfasern. SUN et al. lieferten die Grundlage hierfür als sie zeigten, dass der Elektrospinnvorgang, der normalerweise auf eine Distanz mehrerer Zentimeter durchgeführt wird, auch auf eine sehr kurze Distanz möglich ist ($d > 0,5 \text{ mm}$) [46]. In jüngster Zeit ist es gelungen, eine kontinuierliche Elektrospinn-Methode zur kontrollierten und präzisen Abscheidung einzelner Fasern zu entwickeln [47]. Das sogenannte Hochpräzisions-Elektrospinnen (engl. *High Precision Electrospinning* = HIPE) nutzt einen Spinnprozess auf sehr geringe Distanz (wenige Millimeter) und eine ausgeklügelte Computersteuerung, um den Spinnprozess zu kontrollieren. Durch relative Bewegung von Kapillare und Substrat können so exakte Muster aus Einzelfasern „geschrieben“ werden.

3 Kohlenstoff-Faserstrukturen

3.1 Motivation und Zielsetzung

Der grundlegende Gedanke dieses Projekts war, mittels Elektrosinnen neue hochporöse Komposit-Materialien für die Anwendung in Brennstoffzellen herzustellen. Durch die in Abschnitt 2.1 angesprochenen Vorteile elektrogewebener ultradünner Faserstrukturen, wie die vergleichsweise große spezifische Oberfläche bei hoher Porosität der in der Regel selbsttragenden Faservliese, sollten diese auch für Brennstoffzellen nahezu ideale Materialien darstellen.

Schon heute bilden Gewebe und Vliese elektrisch leitfähiger Mikrofasern vielfach die Gasdiffusionsschicht (engl. *gas diffusion layer* = *GDL*) von Wasserstoff-Brennstoffzellen. Hiermit bezeichnet man genau den Bereich, wo Austauschmembran, Wasserstoff und Elektrode sowie ein eventuell vorhandener Katalysator in direkten Kontakt treten können und dadurch die Funktionsweise einer Brennstoffzelle erst gewährleistet wird. Die derzeit großtechnisch produzierten Kohlenstoff-Gewebe bestehen allerdings aus Fasern von einigen Mikrometern Dicke. Durch das Elektrosinnen sollte der Faserdurchmesser verkleinert und somit die spezifische Oberfläche der Gasdiffusionsschicht deutlich vergrößert werden können, was direkt Einfluss auf die Effektivität einer Brennstoffzelle haben wird. Neben den konventionellen Brennstoffzellen wie der Wasserstoff-Brennstoffzelle wurde bewusst auch das Augenmerk auf das Gebiet der bioelektrochemischen Brennstoffzellen gelegt. Diese nutzen Biokatalysatoren, um eine Vielzahl verschiedener organischer Nährstoffe in elektrischen Strom umzuwandeln. Als Biokatalysatoren können hier sowohl Enzyme als auch Mikroorganismen fungieren.*

Eine Strukturierung der Fasern sollte die spezifische Oberfläche weiter vergrößern. So sollten katalytisch aktive Nanopartikel in der Kohlenstofffaser eingebettet werden, die das Aufbringen von „Erhebungen“ auf der Faser durch katalytisches Wachstum von Kohlenstofffilamenten aus der Gasphase ermöglichen. Das Prinzip beruht auf der Idee von HOU et al., die solche Kohlenstoffnanobürsten erstmals beschrieben haben [51]. Andererseits ermöglicht diese Methode aber auch eine weitere Funktionalisierung der Fasermatten über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Metallpartikel.

* Eine Übersicht zum Stand der Forschung an bioelektrochemischen Brennstoffzellen bieten [48 - 50]

Um die Anwendung bioelektrochemischer Brennstoffzellen mit einzubeziehen, können viele Metalle nicht verwendet werden, da sie entweder chemisch toxisch sind oder durch einen oligodynamischen Effekt bakterizid wirken*. Will man beispielsweise in einer mikrobiellen Brennstoffzelle auch komplexe Konsortien an Bakterien für die Stromgewinnung nutzen, wie es beispielsweise in Klärwerken der Fall wäre, sollte man hier sogar auf Metalle verzichten, welche lediglich im Verdacht stehen, Oligodynamie auszulösen.

Hauptbestandteil der Kompositfasern sollte hierbei der Kohlenstoff sein, Nebenbestandteile waren Eisen und Platin, beides weitestgehend biologisch verträgliche Metalle. Zur Gewinnung von Kohlenstoffnanofasern sollte Polyacrylnitril (PAN) aus Lösung versponnen werden und über eine Pyrolyse in reinen Kohlenstoff umgewandelt werden. Die Metallpartikel sollten ebenfalls über eine *Precursor*-Route eingebracht werden. Hierzu wurden die *Precursor*-Salze jeweils in homogener Lösung mit dem Polymer versponnen und später zu Metall-Nanopartikeln entwickelt. Diese Partikel sollten sowohl die Strukturierung durch Aufwachsen von kleinen Kohlenstofffilamenten aus der Gasphase ermöglichen als auch eine Funktion in der Anwendung der Fasern übernehmen. So kann Platin bei der Spaltung von Wasserstoff als Katalysator wirken und Eisen Ankerpunkte für metallreduzierende Bakterien bilden. Außerdem könnte eine magnetische Antwort der eisenhaltigen Fasern deren Handhabung, wie z. B. ein Abtrennen der Fasermatte aus dem wässrigen Kulturmedium, deutlich erleichtern.

Die Arbeit an den Kohlenstoffkompositfasern gliederte sich in folgende Aufgaben:

- 1.) Elekterspinnen von PAN bzw. PAN/*Precursor*-Systemen
- 2.) Entwicklung einer Präparationsroute, die zu leitfähigen und flexiblen Kohlenstoffnanofasern führt
- 3.) *In situ* Präparation von Metall- und/oder Metalloxid-Partikeln innerhalb dieser Kohlenstoffnanofasern über *Precursor*-Routen
- 4.) Strukturierung der Kohlenstoff-Komposit-Nanofasern durch Aufwachsen von Kohlenstoff-Filamenten („Kohlenstoff-Nanobürsten“)

* Der Begriff „Oligodynamie“ geht auf den schweizer Botaniker C. W. VON NÄGELI zurück, welcher 1893 die zellschädigende Wirkung einiger Metallkationen beschrieb [52]. Bekannteste Beispiele oligodynamischer Effekte sind sicherlich die bakterizide Wirkung des Silbers und des Kupfers.

3.2 Elektrosinnen von Polyacrylnitril (PAN)

Die Verarbeitung von PAN durch Elektrosinnen ist verhältnismäßig unproblematisch, sieht man davon ab, dass PAN lediglich aus den giftigen Lösungsmitteln Dimethylformamid (DMF) und Dimethylacetamid (DMAc) versponnen werden kann. Der Spinnprozess aus DMF verlief stets äußerst stabil und die resultierenden Fasern zeigten eine sehr homogene Verteilung des Faserdurchmessers. Es fiel auch auf, dass die Fasern über einen sehr großen Bereich abgeschieden wurden, was es ermöglichte, PAN-Fasern über sehr große Aluminiumrahmen (10 cm x 10 cm) als Gegenelektrode zu spinnen. Dies ermöglichte es, ohne Probleme größere intakte Fasermatten für die weitere Verarbeitung zu gewinnen, da die Fasermatten als Ganzes generell deutlich einfacher von einem Rahmen als von einer flachen Gegenelektrode abzulösen sind. Die resultierenden Fasern aus PAN waren schneeweiß, zeigten einen seidigen Glanz und wiesen eine große mechanische Zugfestigkeit auf.

Der Spinnvorgang wurde durch Zusatzstoffe merklich beeinträchtigt: bei den mit Eisen-Salzen versetzten Lösungen zeigte sich bisweilen eine Tendenz zu einem fokussiertem Spinnen. Die Fasern wurden also für eine gewisse Zeit nur auf einem Punkt an der Gegenelektrode abgeschieden. Die resultierenden Fasermatten waren nicht stabil. Andererseits zeigte sich bei anderen Systemen das genaue Gegenteil, ein Elektrosinnen in alle Raumrichtungen. Auch diese Variante führte nicht zu stabilen Fasermatten. Ein Trend, unter welchen Bedingungen fokussiertes Spinnen bzw. wann eine völlig ungerichtete Abscheidung auftrat, konnte nicht erkannt werden. Um beide Probleme zu umgehen wurde auf einen mit mäßiger Geschwindigkeit (1000 U/min) rotierenden Aluminiumrahmen gesponnen, der die entstehenden Fasern aufwickelte ohne sie zu orientieren.

Der Durchmesser der resultierenden Fasern konnte über die Konzentration eingestellt werden. Üblicherweise wurden Lösungen mit 7 bis 10 wt. % versponnen. Bei niedrig konzentrierten Lösungen (7 wt. %) wurden Fasern mit 200 bis 500 Nanometern erhalten, diese wiesen aber eine große Dichte von *Beads* auf. Mit 8 wt. % änderte sich der Faserdurchmesser nur leicht. Es wurden hierbei meist glatte Fasern im Bereich von 300 bis 600 Nanometern Durchmesser erhalten. Höher konzentrierte Lösungen wurden nur bei mit Eisen-Salzen dotierten Systemen verwendet. Sie zeigten Durchmesser im Bereich von 400 bis 700 Nanometern.

3.3 Pyrolyse von PAN-Fasern

Der thermische Abbau von Polyacrylnitril (PAN) und dessen Copolymeren ist ein Themengebiet, welches die Materialwissenschaften schon recht lange beschäftigt: Bereits 1944 wurde von KERN et al. beobachtet, dass beim „Trocken-Destillieren“ von PAN ein basisches Destillat und ein „carbonisierter“ Rückstand entstanden [53]. Die Tatsache, dass dieser Rückstand hochtemperaturstabil war [54], zog schließlich eine Reihe an Untersuchungen nach sich, um die zugrunde liegenden Vorgänge zu charakterisieren. Das Interesse an diesem Prozess steigerte sich weiter, als erkannt wurde, dass PAN einer der besten *Precursor* für Hochleistungs-Kohlenstofffasern ist. Besonders die Materialverstärkung mit Faserfüllstoffen, beispielsweise im Flugzeugbau, ließ das Interesse an PAN-basierten Kohlenstofffasern daraufhin rapide in die Höhe schnellen. Die Verwendung des Elektrospleißverfahrens zur Herstellung von PAN-Nanofasern als *Precursor* für Kohlenstofffasern ist seit einigen Jahren Gegenstand der Forschung [55-61].

Die Pyrolyse beinhaltet aber eine große Anzahl unterschiedlicher Reaktionen, die teilweise parallel ablaufen und sich gegenseitig beeinflussen können. Außerdem hängt das Abbauverhalten stets auch von vielen Parametern ab, darunter natürlich von der Atmosphäre, unter welcher die Pyrolyse durchgeführt wird, aber auch von weniger offensichtlichen wie der vorher verwendeten Polymerisationsroute, der Anwesenheit von Comonomeren, Verunreinigungen oder auch der Menge und der Packungsdichte des zu pyrolysierenden Polymers, um nur einige zu nennen. Die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Literaturquellen ist somit nicht unbedingt gewährleistet, und bis heute sind die tatsächlich ablaufenden Reaktionen nicht vollständig verstanden. In Ermangelung besseren Wissens wurden, gerade in der angewandten Forschung, gerne idealisierte Abbaumechanismen als Referenz verwendet (Abb. 3.1).

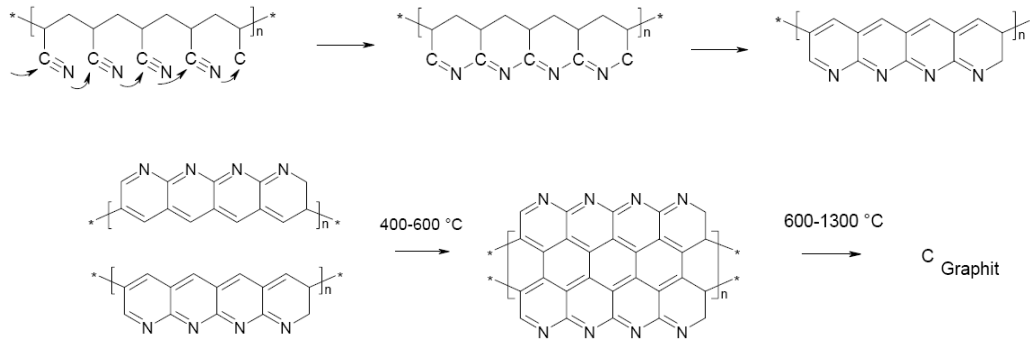


Abb. 3.1 Verbreiteter idealisierter Abbau von PAN [62]

Tatsächlich entspricht ein solches Bild des Abbaus nur partiell der Wirklichkeit. Wenn aber die einzelnen zu Grunde liegenden Reaktionen zumindest ansatzweise kontrolliert werden sollen, kann eine solch ungenaue Vorstellung nicht weiterhelfen. Zudem ist, wie bereits angesprochen, das Reaktionsverhalten nicht nur auf die formale Gemeinsamkeit, die Repetiereinheit $[\text{CH}_2\text{CHCN}]$, zurückzuführen, sondern hängt stark vom verwendeten System ab. Um ein besseres Verständnis für den Abbau zu gewährleisten, waren demnach eigene ausführlichere Untersuchungen zum Abbau der verwendeten PAN-Fasern notwendig.

Zur Charakterisierung der thermischen Zersetzung von PAN wurden zunächst elektrogewobene PAN-Fasern im Röhrenofen bei unterschiedlichen Bedingungen behandelt und anschließend analysiert. Zur Analyse der Fasern und ihrer Gestalt dienten die optische Mikroskopie und die Rasterelektronenmikroskopie (SEM). Veränderungen der funktionellen Gruppen innerhalb des Fasermaterials wurden über Schwingungsspektroskopie (ATR-IR) analysiert. Außerdem wurden die thermischen Analyseverfahren der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) und der thermogravimetrischen Analyse (TGA) hinzu gezogen. Die während der Pyrolyse in der TGA entstehenden Gase wurden über Rotations-Schwingungs-Spektroskopie (FT-IR) analysiert und konnten somit einzelnen Temperaturbereichen zugeordnet werden.

Im Folgenden soll ein Überblick über den Literaturstand gegeben werden und im Kontext dieser, zum Teil widersprüchlichen, Aussagen die eigenen Untersuchungen diskutiert werden.

Generell wird schon bei relativ niedrigen Temperaturen eine Verfärbung des Polymers von weiß über braun nach schwarz, eine eintretende Unlöslichkeit und besagte Hochtemperaturbeständigkeit beobachtet. Schon 1956 lieferten BURLANT et al. eine prinzipielle Erklärung für diese Veränderung, das Ausbilden eines aromatischen Leiterpolymers [63]. Die Temperaturbeständigkeit des behandelten PANs ist somit verständlich, da es relativ unwahrscheinlich ist, durch thermische Behandlung zwei Bindungen gleichzeitig zu brechen. Die Verfärbung würde demnach auf elektronische Anregung aromatischer Systeme zurückgeführt werden können. Die Unlöslichkeit des resultierenden Polymers ist auf eine Vernetzung der Polymerketten zurückzuführen. Im weiteren Verlauf kommt es zur Verkohlung des Polymers.

Bereits bei verhältnismäßig geringen Temperaturen bis 300 °C laufen die wichtigsten Reaktionen ab, die die Pyrolyse von PAN in ihrem weiteren Verlauf maßgeblich beeinflussen. Sie können in folgende chemische Teilreaktionen gegliedert werden:

- Zyklisierung
- Vernetzung
- Fragmentierung
- Aromatisierung
- Kondensation
- Volatilisierung

Hinzu kommen auch noch die möglicherweise vorhandenen physikalischen Änderungen in diesem Bereich:

- Glasübergang
- Rekristallisation
- Schmelzen

Oberhalb der für PAN kritischen Grenze von ca. 300 °C wird der Reaktionsverlauf übersichtlicher:

- Kondensation/Volatilisierung dauert an
- Carbonisierung ($T < 1000\text{ °C}$)
- Graphitisierung ($T > 1000\text{ °C}$)

Auf die einzelnen Schritte und deren Bedeutung während der Pyrolyse soll im Folgenden eingegangen werden.

3.3.1 Zyklisierung

Der erste Schritt, die Zyklisierung der Nitrilgruppen zum Imino-Leiterpolymer (Abb. 3.2), findet schon bei Temperaturen unterhalb 200 °C statt und kann über Schwingungsspektroskopie nachgewiesen werden. Bei Fasern, welche 4 h bei 150 °C behandelt wurden, verschwindet die für PAN charakteristische Nitril-Schwingung nahezu vollständig und eine Imin-Bande sowie Schwingungen konjugierter Systeme treten in Erscheinung.

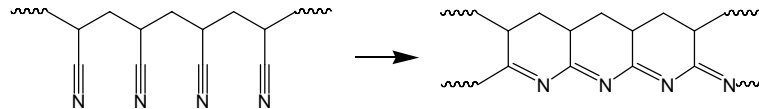


Abb. 3.2 Schema zur Ausbildung eines Imino-Leiterpolymers

Über diesen Schritt besteht inzwischen auch ein allgemeiner Konsens, vielfach werden allerdings Temperaturen zwischen 200 °C und 260 °C als Regime für die Zyklisierung angegeben. Die eigene Messung unterbietet sogar noch die ersten Ergebnisse von GRASSIE et al., die eine solche Reaktion ab 175 °C beobachten konnten [64]. Weitere Indizien für die Nitrilpolymerisation lieferten die Hydrolysebeständigkeit der gebildeten Struktur [65] und ¹³C-NMR-Untersuchungen [66].

Die Initiierung dieser Reaktion wird durch anwesende Nucleophile beschleunigt (z. B. Verunreinigungen oder Comonomere) [64]. Sie kann aber im Gegensatz zur Zyklisierung beim Polymethacrylnitril, bei dem kein α -H-Atom zur Verfügung steht, auch rein thermisch initiiert werden. GRASSIE & HAY postulierten deshalb für die Startreaktionen zwei prinzipiell unterschiedliche Mechanismen, den nucleophilen Kettenstart und den selbstinitiierten Mechanismus über Addition (Abb. 3.3) [64]. Die selbstinitiierte Reaktion wäre also für das Homopolymer die ausschlaggebende Reaktion, sie läuft allerdings erst bei verhältnismäßig höheren Temperaturen ab als der nucleophile Kettenstart.

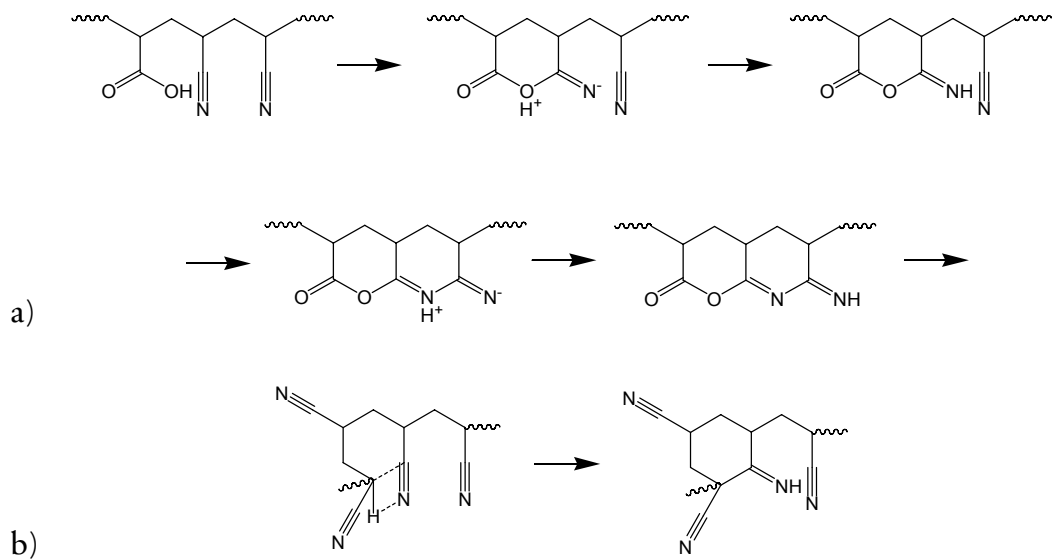


Abb. 3.3 Initiierung der Nitrilpolymerisation (nach [64])
 a) Initiierung durch Nucleophile (z. B. Carboxyl)
 b) Selbstinitiierung durch Addition einer C-H-Gruppierung der Hauptkette an die Nitrilgruppe

Um dies zu umgehen schlugen PEEBLES et al. eine neue Zyklisierungsreaktion vor, welcher aber eine bedeutende Änderung beinhaltet: die vorherige Oxidation der Polymerhauptkette (Abb. 3.4) [67].

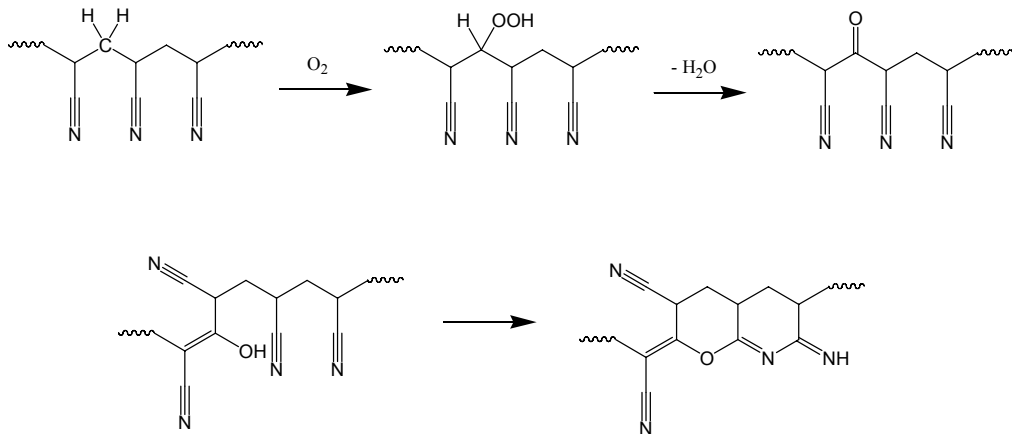


Abb. 3.4 Initiierung der Nitrilpolymerisation durch Bildung von Ketonitril-Gruppierungen in der Polymerkette (nach [67])

Bei Anwesenheit von Sauerstoff wird hiernach die Methylenbrücke der Hauptkette zunächst mit einer Peroxo-Funktion ausgestattet, unter Abspaltung von Wasser resultiert schließlich eine Ketogruppierung in β -Position zur Nitrilfunktion. Das korrespondierende Enol kann nun wiederum als Nucleophil eine

Nitrilpolymerisation starten und die Leiterbildung somit beschleunigen. Die Oxidation der Methylenbrücke findet unter Luftatmosphäre, wenn auch langsam, schon bei Temperaturen unter 150 °C statt, was die Ausbildung der Leiterstruktur im Vergleich zur Selbstinitiierung nach GRASSIE et al. beschleunigt.

Während all diese Mechanismen ionischer Natur sind und für Copolymere des PAN und für vorher oxidiertes PAN als richtig angenommen werden können, ergaben neuere Studien, dass Radikalfänger die Reaktion beim unbehandelten Homopolymer bremsen. Hier sollte demnach vielmehr eine radikalische Wachstumsreaktion zur Leiterbildung führen [68]. Die Inhibierung durch Radikalfänger war weiterhin unter Stickstoffatmosphäre größer als unter Luft, was als Indiz für eine höhere Radikalkonzentration bei Anwesenheit von Sauerstoff gedeutet wurde. Der bereits gezeigte Mechanismus über eine nucleophile Startreaktion nach vorheriger Oxidation würde dies aber ebenso gut erklären können, da die Voroxidation des Polymerrückgrats unter Luftatmosphäre ablaufen kann, unter Schutzgasatmosphäre dagegen nicht. Es ist durchaus möglich, dass genau hier der entscheidende Unterschied zwischen Pyrolyse ohne Sauerstoff-Funktionalitäten und der mit vorheriger Oxidation zu finden ist.

3.3.2 Vernetzung

Die Unlöslichkeit des resultierenden Polymeren kann nicht auf das Leiterpolymer selbst zurückgeführt werden, sondern muss vielmehr durch die Vernetzung über intermolekulare Wachstumsreaktionen der Nitrilpolymerisation bedingt sein [64]. Diese *Cross-Linking*-Reaktionen werden durch die relativ starke Nitril-Nitril-Wechselwirkung und die geringe sterische Hinderung im PAN begünstigt (Abb. 3.5).

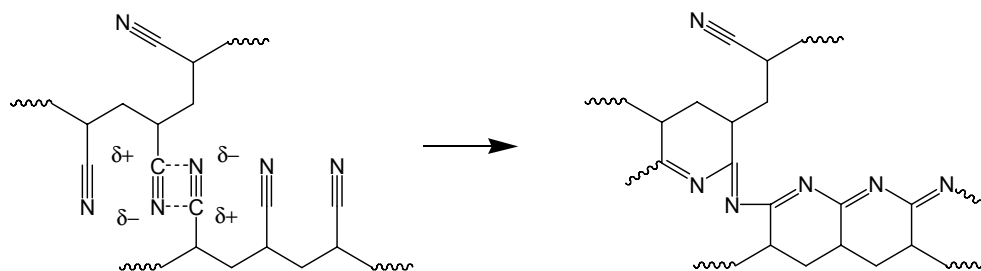


Abb. 3.5 Vernetzung durch intermolekulare Nitrilpolymerisation, die intermolekularen Wechselwirkungen der Nitrilgruppen im PAN begünstigen eine solche Übertragungsreaktion (nach [64])

Ein weiteres Resultat der intermolekularen Vernetzung während der Nitrilpolymerisation ist die starke Kontraktion des Polymeren während der Pyrolyse. Diese zeigte sich während der eigenen Untersuchung besonders dominant, wenn keinerlei Voroxidation des Polymers stattgefunden hatte. Zunächst wurden elektrogenesponnene PAN-Fasern bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 200 und 1000 °C unter Inertgas-Atmosphäre und unter Vakuum pyrolysiert.

Schnell fiel auf, dass zwar immer noch Fasern vorlagen (Abb. 3.6), die Fasermatten als Ganzes aber während der Umwandlung ihre Gestalt vollkommen verloren. Schon bei Temperaturen unterhalb 280 °C zogen sich die Fasermatten erkennbar zusammen. Bei höheren Temperaturen verstärkte sich dieser Effekt weiter. Bei Hochtemperatur-Behandlung (400 °C bis 1000 °C) resultierten schließlich extrem kontrahierte und spröde schwarze Bruchstücke aus Kohlenstofffasern.

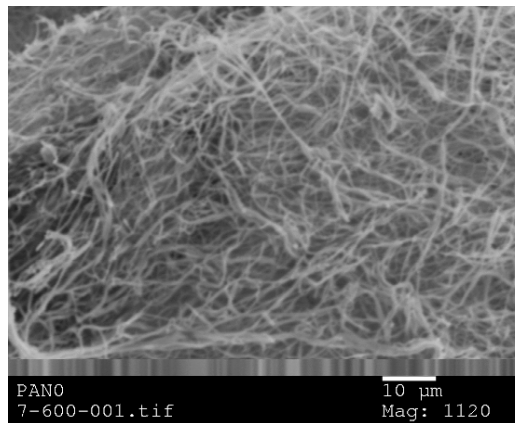


Abb. 3.6 SEM-Aufnahme eines Bruchstücks aus der Pyrolyse ohne Voroxidation bei 600 °C unter Argon-Atmosphäre. Man erkennt deutlich die Faserstruktur, die offenporige Form des Faservlieses wurde jedoch durch die Kontraktion zu einem eher kompakten Faserblock umgewandelt.

Bei Behandlung der Fasermatten unter Luftatmosphäre fiel die Kontraktion bis 280 °C deutlich geringer aus. Außerdem war die beobachtete Kontraktion voroxidierter Fasern bei höheren Temperaturen unter Schutzgas ebenfalls sehr gering und es resultierten relativ stabile zusammenhängende Kohlenstoff-Fasermatten. Vermutlich findet sich hierbei erneut der Einfluss des vorliegenden Mechanismus' wieder. Während bei radikalischer Reaktion eine Vielzahl an vergleichsweise schnellen Nebenreaktionen stattfindet, wird ein nucleophiler bzw. ionischer Verlauf deutlich kontrollierter ausfallen.

3.3.3 Fragmentierung

Zyklisierung und Vernetzung beinhalten noch keinerlei Masseverlust, lediglich die beginnende Aromatisierung der Leiterstruktur kann niedermolekulare Substanzen freisetzen. Die Bildung nicht flüchtiger Substanzen im Bereich bis 300 °C findet aber auch statt. So beschrieben SURIANARAYANAN et al. bei schnellem Aufheizen (20 K/min) bereits bei Temperaturen von 200 °C eine Fragmentierung des Polymerrückgrats des PAN durch homolytische Spaltung [66]. Zwar ist nicht davon auszugehen, dass auf diese Weise ein bereits gebildetes Leiterpolymer wieder vollständig fragmentiert, aber es ergibt sich die Möglichkeit der Restrukturierung entlang der C-C-Kette. Eine mögliche Reaktionsroute zu Fragmenten wurde von PEEBLES et al. vorgeschlagen, worin sie die Bildung von Defekten im Polymeren schon während der freien radikalischen Polymerisation als Grundlage nahmen [69]. Hierdurch sollten Radikal-Zentren im Polymeren eingebaut werden, die während der Nitrilpolymerisation zu Start-, Abbruch- und Übertragungs-Reaktionen führen. GRASSIE et al. lieferten schließlich eine dieses Modell erweiternde Vorstellung, wie diese Radikale auch zu Ammoniak- und Cyanwasserstoff-Abspaltung durch Endgruppenreaktionen oder zu Fragmenten durch Kettenspaltung führen können [70, 71]. Wie bereits erwähnt, gehören Radikale zu den aktiven Zentren während der Nitrilpolymerisation des Homopolymers, so dass sich, sofern Radikale die tragende Rolle bei der Pyrolyse unterhalb der 300 °C spielen, Zyklisierung, Vernetzung und Fragmentierung überlagern und abwechseln können.

3.3.4 Aromatisierung

Die Verfärbung des Polymers wurde bereits von BURLANT et al. auf die elektronische Anregung ausgedehnter konjugierter Systeme zurückgeführt [63]. Allerdings wurden noch Mitte der 1960er Jahre weitere Modelle zur Verfärbung von PAN diskutiert [65]. Für eine Zuordnung der Verfärbungsreaktion zu einem bestimmten Temperaturbereich wurde folgender Versuch durchgeführt: Elektrogespinnene Fasern aus PAN wurden auf einer Heizvorrichtung, welche unter dem Objektiv eines optischen Digitalmikroskops platziert war, erhitzt und der Farbverlauf beobachtet. Die Fasermatte blieb stets bis knapp über 200 °C schneeweiß, nahm dann aber ab Temperaturen um die 220 °C kontinuierlich eine Braunfärbung an (Abb. 3.7).

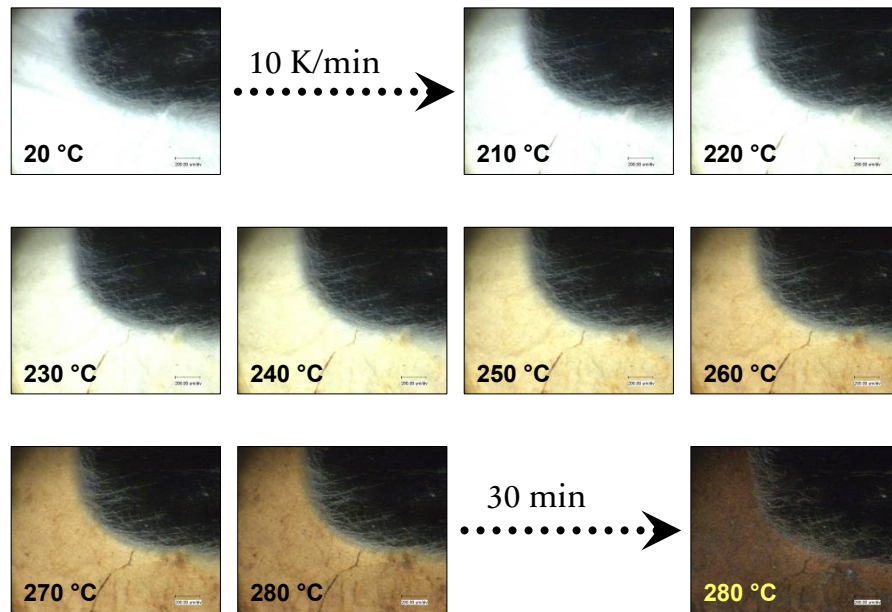


Abb. 3.7 Verfärbung der PAN-Fasern während des Erhitzens unter Luft ($T < 300\text{ °C}$)

Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass unter Luftatmosphäre schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen verschiedene chromogene Gruppen entstehen. Die optische Mischung führt letztlich zur Braunfärbung. Zu einem gewissen Grad kann eine partielle Oxidation der Imine in der Leiterstruktur zu *N*-Oxiden, zu einer Verfärbung führen, wie es PEEBLES et al. postulierten [65]. Bei höheren Temperaturen ist die Farbreaktion aber wohl vornehmlich der stetigen Aromatisierung einzelner Bereiche in der Leiterstruktur zuzuschreiben. Eine solche Aromatisierung kann wiederum unterschiedliche Reaktionen beinhalten, wobei stets niedermolekulare Substanzen abgespalten werden müssen (Abb. 3.8).

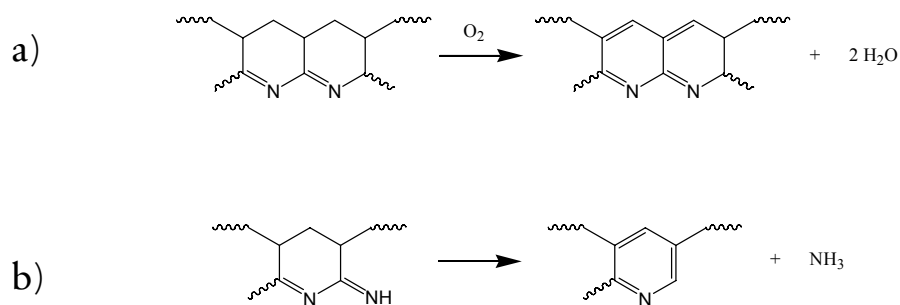


Abb. 3.8 Mögliche Reaktionen während der Aromatisierung der Leiterstrukturen
a) Eliminierung von Wasserstoff aus der Hauptkette durch Sauerstoff [72]
b) Eliminierung einer endständigen Imino-Funktion [73]

Während die Abspaltung von Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff aus dem Polymer zu einer deutlichen Verringerung der Masse führen muss, kann die Abspaltung von Wasserstoff unter geringem Masseverlust vollzogen werden. ^{13}C -NMR-Untersuchungen zeigten erst für bei 275 °C unter Stickstoff behandelte Proben erste Anzeichen für Aromaten [66], bei eigenen Untersuchungen mittels Schwingungsspektroskopie traten aber schon unter 200 °C erste konjugierte Systeme in Erscheinung, von denen zumindest ein Teil aromatischer Natur war.

3.3.5 Kondensation und Volatilisierung

Das in der Literatur wohl widersprüchlichste Gebiet ist die Abspaltung gasförmiger Produkte. Diese gliedern sich in tatsächliche Abspaltungsprodukte durch Kondensationsreaktionen und niedermolekulare Fragmente, die bei hohen Temperaturen in die Gasphase gehen. Im Hinblick auf die vielen Widersprüche in der Literatur hierzu, lag das Hauptaugenmerk der eigenen Untersuchungen auf diesem Schritt. Die Bildung niedermolekularer Substanzen während der Pyrolyse von PAN ist natürlich mit einem Gewichtsverlust der Probe verbunden. Hauptsächliche Zersetzungsprodukte sind Ammoniak (NH_3), Cyanwasserstoff (HCN) und Wasser (H_2O), außerdem Kohlenstoffdioxid (CO_2), Kohlenstoffmonoxid (CO), aber auch kleine Fragmente wie Acrylnitril, Acetonitril, 1,3-Dicyanopropen und größere Bruchstücke [66].

Besonders bezüglich des Temperaturregimes für die einzelnen Abspaltungsreaktionen ist sich die Literatur uneinig. Diese Unklarheiten galt es zu beseitigen, die Ergebnisse der Untersuchungen hierzu sind im Folgenden dargelegt. Es soll dabei im Besonderen der Einfluss der Voroxidation, also der thermischen Behandlung der Fasern bei 200 °C unter Luftatmosphäre im Vorfeld der eigentlichen Pyrolyse, betrachtet werden.

Eigene Untersuchungen bezüglich der Kondensation und der Volatilisierung

Zunächst wurde eine thermogravimetrische Analyse (TGA) unbehandelter und voroxidierter elektrogessponnener PAN-Fasern durchgeführt. Betrachtet man den Masseverlust während des Aufheizvorgangs unter Stickstoffatmosphäre, so ergeben sich folgende Kurven (Abb. 3.9). Die schwarze Kurve stellt die normierte Masse gegen die Temperatur dar, die graue Kurve entspricht dem differenzierten Wert, also dem Masseverlust bei den entsprechenden Temperaturen.

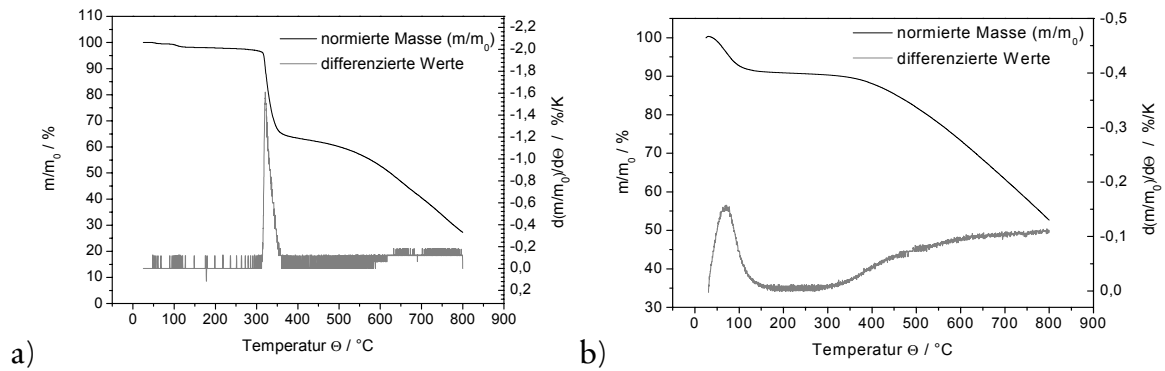


Abb. 3.9 Thermogravimetrische Analyse zur thermischen Zersetzung elektrogenespinnener Fasern aus PAN Homopolymer (N_2 -Atmosphäre, Heizrate: 10 K/min)
a) Pyrolyse ohne vorherige Oxidation
b) Pyrolyse mit vorheriger Voroxidation (1 h, 200 °C, Luft)

Um 100 °C existiert für die unbehandelte Probe ein kleiner Gewichtsverlust, dieser ist aber lediglich auf die Verdampfung von an der Faser Oberfläche adsorbiertem Wasser zurückzuführen. Zwischen 100 °C und 300 °C liegt ein, fast unmerklich abfallendes, Plateau, dessen Wert lediglich von 98,3 % auf 97,0 % sinkt. Zwischen 310 °C und 360 °C fällt die Masse des Polymers dann steil auf ca. 65 % ab. Bei höheren Temperaturen findet ein weniger abrupt aber kontinuierlicher Abbau statt, dessen Geschwindigkeit ab ca. 500 °C noch einmal ansteigt.

Im Temperaturregime bis 300 °C findet demnach noch keine dominante Volatilisierung statt, jedoch ist die Abspaltung oder oxidative Eliminierung von Wasserstoff aus der Polymerhauptkette sehr wahrscheinlich, wenn man die Ergebnisse der Schwingungsspektroskopie mit einbezieht, die Aromaten vermuten ließen. Der signifikanteste Massenverlust findet bei ungefähr 300 °C statt. Das ausgesprochen scharfe Signal in diesem Temperaturbereich könnte auf eine klar definierte zu Grunde liegende Reaktion schließen lassen, wobei davon auszugehen ist, dass nun auch schwerere Elemente als der Wasserstoff abgespalten werden: Stickstoff, Kohlenstoff und/oder Sauerstoff. Im Hochtemperaturregime oberhalb 350 °C gibt es keine solch signifikanten Stufen. Vielmehr scheinen hier mehrere Prozesse zu einem verschmierten Kurvenverlauf zu führen.

Der Vergleich mit den voroxidierten Fasern ergibt deutliche Unterschiede. Zunächst fällt auf, dass der Masseverlust bei Temperaturen bis 100 °C deutlich stärker ausfällt als bei der unbehandelten Probe. Dieser Verlust wird auch der Verdunstung von Wasser zugeschrieben, es ist jedoch zu vermuten, dass die große Menge adsorbierten Wassers durch chemische Vorgänge während der Voroxidation hervorgerufen wird,

da sowohl die jeweilige Luftfeuchtigkeit während der Probenpräparation als auch die Fasermenge, respektive deren Oberfläche, vergleichbar waren. Der deutlichste Unterschied zur unbehandelten Probe ist aber, dass der scharfe Masseverlust bei 310 °C nicht mehr vorhanden ist. Der Abbau verläuft vielmehr in Analogie zum Verhalten der unbehandelten Probe oberhalb 350 °C.

Um die ablaufenden Prozesse besser charakterisieren zu können, wurden differenzkalorimetrische Untersuchungen (DSC) durchgeführt. Zunächst werden die Wärmeflüsse der unbehandelten PAN-Fasern betrachtet (Abb. 3.10).

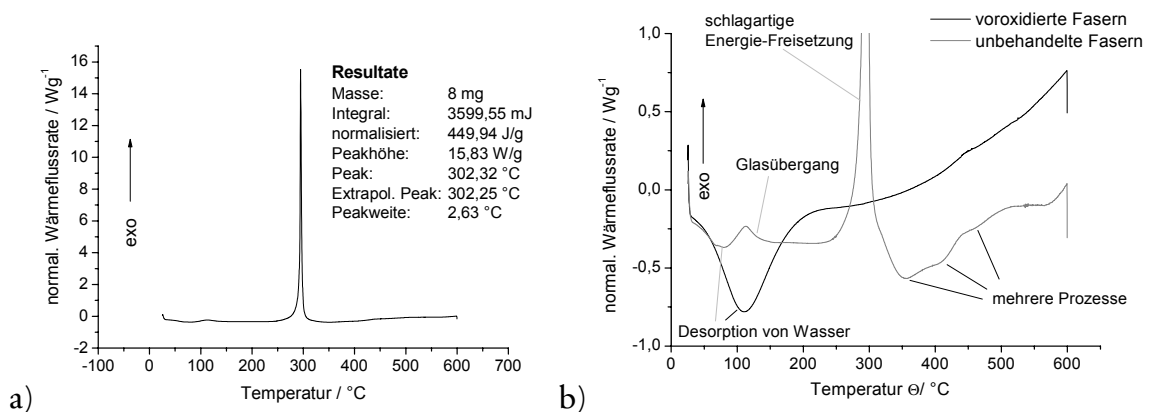


Abb. 3.10 DSC-Kurve für unbehandelte PAN-Fasern unter Stickstoffatmosphäre, normiert auf den relativen Masseverlauf der TGA.

- a) Gesamte Kurve, eine sehr stark exotherme Reaktion bei 300 °C dominiert das Bild
- b) Vergleich der DSC-Messungen von voroxidierten Fasern (schwarz) und unbehandelten Fasern (grau) unter Stickstoffatmosphäre

In der Übersicht (Abb. 3.10 a) fällt eine sehr stark exotherme Reaktion bei 300 °C auf. Dieses Signal kann nicht bzw. nicht ausschließlich auf eine mögliche Rekristallisation des Polymers zurückgeführt werden, es entspricht vielmehr einer „Explosion“. Es muss hier zu einem chemischen Energiegewinn kommen, was durch eine ausgeprägte Aromatisierung, gepaart mit einer Entropie-Steigerung durch Abspaltung gasförmiger Produkte erklärt werden könnte. Auffällig ist hierbei nämlich, dass diese Exotherme bei 300 °C, kurz unterhalb der Temperatur des signifikantesten Masseverlusts ab 310 °C, auftritt. Der schlagartige Verlauf dieser Reaktion kann durch eine Selbstbeschleunigung erklärt werden, indem ein Abspaltungsprodukt als Katalysator wirkt, die für die Zündung notwendige Wärme könnte aus lokal einsetzenden

Rekristallisationsvorgängen stammen^{*}. Die bei der Aromatisierung entstehenden Gase müssen im weiteren Verlauf von den Fasern desorbieren, was sich im deutlich endothermen Verhalten im Anschluss an die exotherme Reaktion sowie dem deutlichen Masseverlust im selben Temperaturbereich bemerkbar macht. Man kann im Bereich zwischen 300 °C und 600 °C mehrere endotherme Prozesse erkennen, die vom generellen Trend zur geringeren Wärmeaufnahme bei steigender Temperatur überlagert werden. Die Endothermen sind ein weiteres Indiz für die vermutete Überlagerung verschiedener Reaktionen bzw. Desorptionsprozesse während der Carbonisierung im Bereich oberhalb von 300 °C. Im Bereich niedrigerer Temperaturen finden sich weitere Signale, nämlich ein Desorptionsprozess unterhalb der 100 °C, gefolgt von einer Stufe bei ca. 110 °C, welche auf den Glasübergang von PAN zurückgeführt werden kann (Literaturwert: 370 - 396 K [74]).

Der Vergleich der DSC-Kurven unbehandelter Fasern mit denen der voroxidierten (Abb. 3.10 b) liefert wiederum deutlich unterschiedliches Verhalten. Das stark endotherme Signal bei 100 °C ist zweifelsfrei auf die Desorption von Wasser zurückzuführen. Der Glasübergang ist hierbei nicht mehr zu finden, was nicht weiter überraschen sollte, wenn man davon ausgeht, dass sich das Polymer während der Voroxidation verändert hat. Weiterhin fehlen allerdings auch die dominante Exotherme bei 300 °C und die, bei unbehandelten Fasern ab 300 °C auftretenden, endothermen Prozesse im Anschluss. Vielmehr macht sich im Bereich der Gewichtsabnahme ab 360 °C ein deutlich exothermes Verhalten bemerkbar.

Die für das Verständnis der für die Kondensation interessanten Temperaturbereiche lassen sich anhand der thermischen Analyseverfahren also wie folgt angeben: Bei unbehandelten Fasern existiert bei 300 °C eine stark exotherme Reaktion, worauf eine starke Gewichtsabnahme und ein deutlich endothermes Verhalten folgen. Für die voroxidierten Fasern gibt es bis auf die Desorption bzw. Abspaltung von Wasser bei 100 °C keinerlei scharf abgegrenzte Temperaturdomänen. Ab 350 °C aufwärts kommt es zum kontinuierlichen Gewichtsverlust in Kombination mit exothermen Prozessen.

Die verwendete TGA-Apparatur erlaubte es, die entstehenden flüchtigen Verbindungen mittels FT-IR-Spektroskopie zu untersuchen. Hierzu wurden die innerhalb eines gewählten Temperaturbereichs entstehenden Gase direkt durch das Spektrometer geleitet und, in Temperaturbereiche aufgeteilt, analysiert. So konnten zumindest die sogenannten IR-aktiven Stoffe (vgl. Auswahlregeln für die Rotations-Schwingungs-Spektroskopie) nachgewiesen und einem Temperaturbereich

^{*} Der Literaturwert für den Schmelzpunkt von PAN liegt bei ca. 600 K [74]

zugeordnet werden. Die Intensität der Banden kann verwendet werden, um Trends innerhalb der Freisetzungsrates darzustellen. Im Folgenden werden die charakteristischen Banden der gefundenen Substanzen über den gesamten Temperaturbereich hinweg betrachtet und der relative Verlauf der Bandenintensität untersucht. Um eine Zuordnung der entstehenden Gase zu einzelnen Temperaturbereichen zu diskutieren, wird der jeweilige relative Verlauf der Konzentration des untersuchten Stoffs gegen die Temperaturbereiche (Abb. 3.11) dargestellt.

Die gefundenen Gase sind Kohlenstoffdioxid (CO_2), Wasser (H_2O), Ammoniak (NH_3), Cyanwasserstoff (HCN) und Kohlenstoffmonoxid (CO).

Der Intensitätsverlauf der charakteristischen Banden ist in Abb. 3.11 dargestellt.

Kohlenstoffdioxid (CO_2)

Man sieht, dass die Konzentration an CO_2 mit steigender Temperatur kontinuierlich ansteigt. Da bei beiden betrachteten Proben aber lediglich ein kontinuierlicher Anstieg der CO_2 -Konzentration auszumachen ist und keine signifikanten Temperaturbereiche vorhanden sind, lässt sich die Freisetzung des Kohlenstoffdioxids auch keiner bestimmten Reaktion und keinem definierten Temperaturregime zuordnen. Der einzig sichtbare Unterschied zwischen den beiden Proben ist die, bei voroxidierten Fasern auftretende, Sättigung der Freisetzung oberhalb 500 °C. Bei den unbehandelten Fasern steigt die freigesetzte Menge an CO_2 zumindest bis ca. 700 °C weiter linear an.

Kohlenstoffmonoxid (CO)

Wie die Analyse für die unbehandelten Fasern zeigt, tritt eine CO-Bande erst bei ca. 400 °C in Erscheinung. Die Intensität der Bande durchläuft ein ausgeprägtes Maximum zwischen 550 °C und 650 °C und wird schließlich im Hochtemperaturbereich (ab ca. 700 °C) wieder deutlich kleiner. Die DSC-Kurve weist genau im Bereich der maximalen CO-Freisetzung die letzte und ausgeprägteste der während der Zersetzung oberhalb 300 °C auftretenden Endothermen auf. Bei voroxidierten Fasern steigt die CO-Konzentration erst ab ungefähr 500 °C deutlich an und wird im weiteren Verlauf auch deutlich größer.

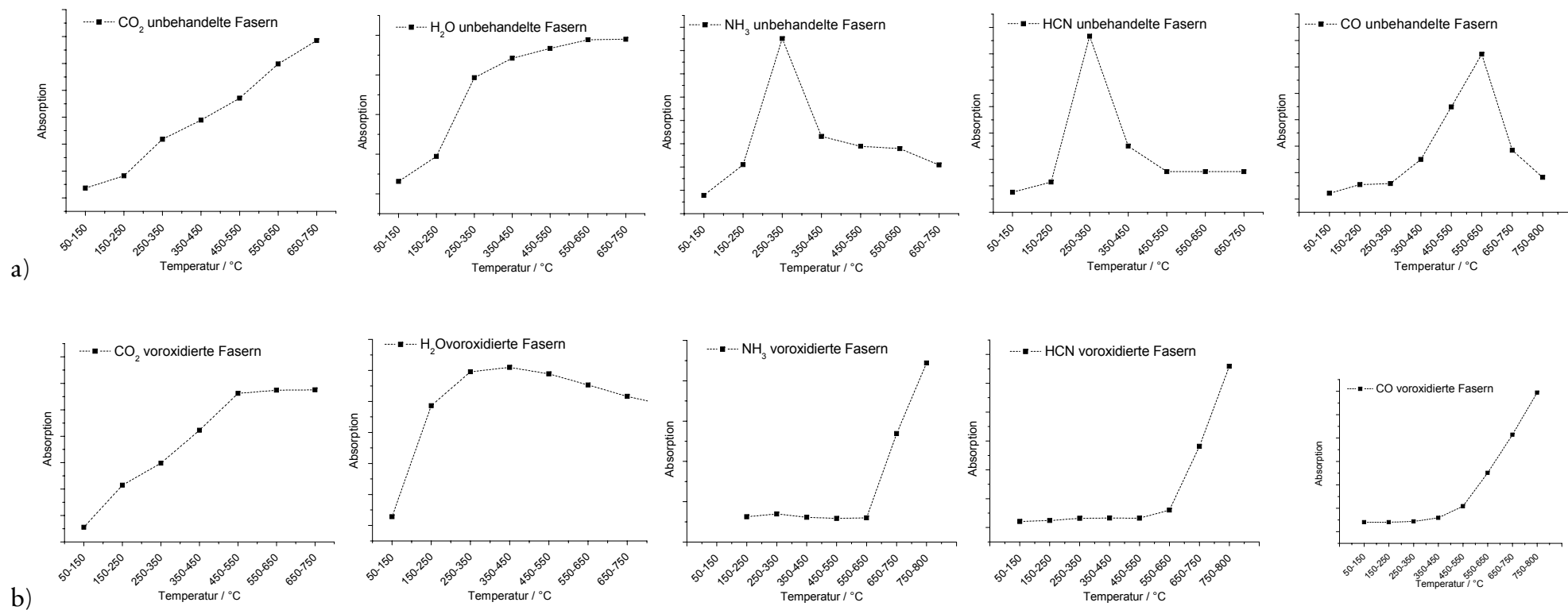


Abb. 3.11 Auftreten der niedermolekularen Abspaltungsprodukten (CO₂, H₂O, NH₃, HCN, CO) während der Pyrolyse von PAN

a) unbehandelte Fasern

b) Fasern nach Voroxidation (90 min Heizen, 60 min bei 200 °C, Luftatmosphäre)

Untersuchte Signale: 2349 cm⁻¹ (CO₂, antisymmetrische Streckschwingung ν_3); 1595 cm⁻¹ (H₂O, Deformationsschwingung ν_2); 968 cm⁻¹ und 932 cm⁻¹ (NH₃, Deformationsschwingung $\nu_2(A_1)$); 712 cm⁻¹ (HCN, Biegungsschwingung $\nu_3(E)$); 2143 cm⁻¹ (CO, Valenzschwingung)

Wasser (H₂O)

Bei den unbehandelten Fasern lässt sich bereits zwischen 150 °C und 250 °C eine deutliche Freisetzung von Wasser ausmachen. Dieser Anstieg könnte auf die teilweise Eliminierung von Wasserstoff aus der Polymerhauptkette zurückzuführen sein. Anders als bei der Abspaltung von Kohlenstoff, macht sich die Wasserstoff-Abspaltung nicht durch einen großen Masseverlust bemerkbar, da die Atommasse des Wasserstoffs zu gering ist. Die Freisetzung von Wasser verstärkt sich zwischen 250 °C und 350 °C noch einmal deutlich und verläuft in einer Sättigung.

Im Falle der voroxidierten Fasern steigt die Wasserkonzentration bereits zwischen 150 °C und 250 °C steil an, durchläuft zwischen 250 °C und 450 °C ein Maximum und fällt langsam aber kontinuierlich wieder ab. Diese Wasserkonzentration kann nicht alleine auf zuvor adsorbiertes Wasser zurückgeführt werden, vielmehr scheint bereits bei sehr geringer Temperatur eine Eliminierung des Hauptketten-Wasserstoffs stattzufinden, was letztlich zu aromatischen Systemen führt. Bis ca. 200 °C hatte die DSC-Analyse einen stark endothermen Prozess aufgezeichnet, welcher auf die Desorption von sich bildendem Wasser zurückgeführt wurde. Die weitere Steigerung der Wasserkonzentration im Strahlengang bis ca. 400 °C spricht für die fortschreitende oxidative Abspaltung von Wasserstoff, welche sich im leicht endothermen Verhalten der Probe bemerkbar macht. Oberhalb von 400 °C zeichnete die DSC unter dem Strich ein exothermes Verhalten auf.

Ammoniak (NH₃) und Cyanwasserstoff (HCN)

Für unbehandelte Fasern tritt Ammoniak verstärkt zwischen 250 °C und 350 °C auf, dem Bereich des schärfsten Masseverlusts und der dominanten Exotherme. Bei niedrigeren Temperaturen findet sich keinerlei Signal, bei höheren verschwindet es auch wieder sehr schnell. Schon bei ca. 400 °C kann man die Schwingung nur noch mit Mühe erkennen. Dies widerspricht einigen mechanistischen Vorschlägen in der Literatur zum Ablauf der PAN-Pyrolyse, welche von einer Stickstoffabspaltung erst oberhalb von 600 °C ausgehen. Zwar ist hiermit nicht auszuschließen, dass im weiteren Verlauf noch andere Reaktionen zu stickstoffhaltigen Verbindungen führen, der Ammoniak tritt aber zumindest im betrachteten Temperaturregime bis 800 °C nicht mehr nennenswert in Erscheinung.

Anders verhält es sich bei den voroxidierten Fasern: hier findet sich über weite Bereiche kein Ammoniak, erst ab 650 °C kann etwas NH₃ detektiert werden. Die sehr geringe Konzentration nimmt aber mit steigender Pyrolysetemperatur deutlich zu. Ein nahezu identisches Ergebnis ergibt sich bezüglich des Cyanwasserstoffs (HCN) als Zersetzungsprodukt. Auch hier findet sich bei unbehandelten Fasern die größte

Konzentration im Bereich der 300 °C, während bei voroxidierten Fasern die Freisetzung von Cyanwasserstoff erst im Bereich oberhalb 600 °C in Erscheinung tritt. Das Signal ist hierbei deutlicher zu erkennen als das des Ammoniaks.

Organische Fragmente (Volatilisierung des Polymers)

Während der Pyrolyse treten weitere schwache Signale auf, nämlich in beiden Fällen eine Schwingung bei 720 cm⁻¹ und im Fall der voroxidierten Fasern auch eine Schwingung bei 950 cm⁻¹. Die erste kann die sogenannte „*Rocking*“-Schwingung einer Methylengruppierung sein, was auf die Abspaltung gesättigter niedermolekularer Fragmente spricht, die zweite könnte eine sowohl auf vinyllische Verbindungen oder auf N-O-Gruppierungen hindeuten. Allerdings ist eine einwandfreie Identifizierung der detektierten Substanz nicht möglich. Auch für diese Bande wurde der Verlauf ihrer Intensität während der Pyrolyse dargestellt (Abb. 3.12).

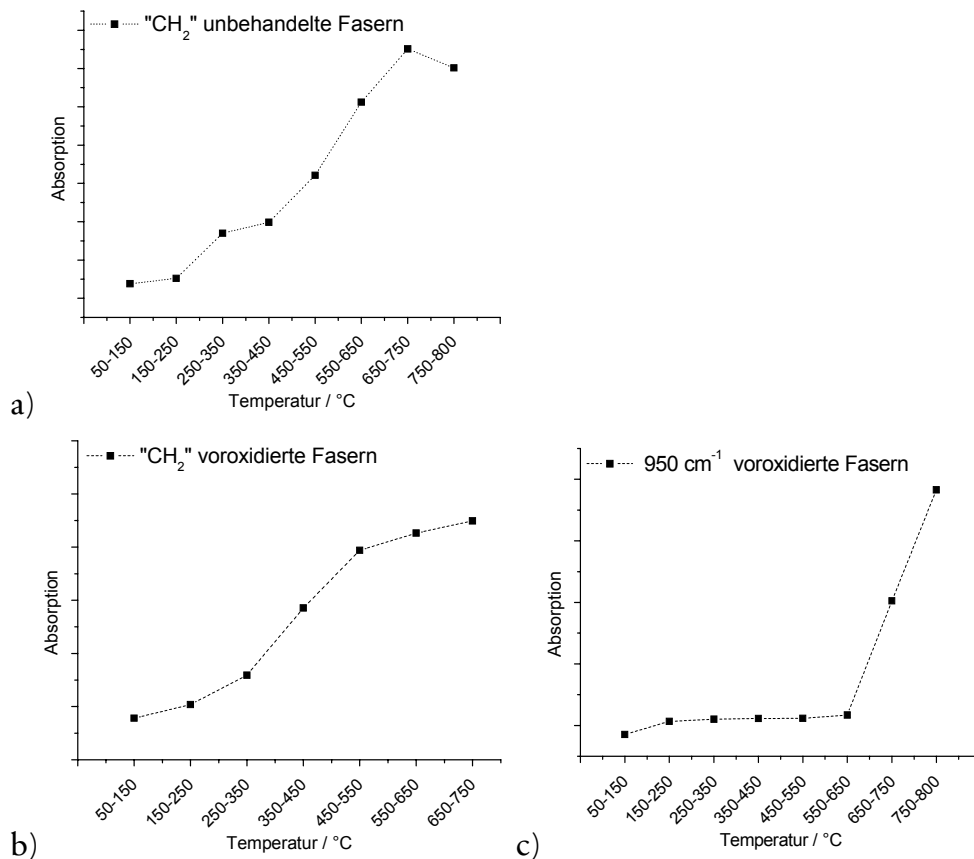


Abb. 3.12 organische Fragmente im Gasmisch
 untersuchte Signale: 720 cm⁻¹, „*rocking mode*“ der Methylengruppe) und 950 cm⁻¹, vinyllische Verbindungen oder N-Oxide
 a) unbehandelte Fasern,
 b) Fasern nach 1h Voroxidation bei 200 °C

In beiden Fällen tritt die Methylengruppe bei höheren Temperaturen in Erscheinung, allerdings ist die Intensität der Bande selbst nicht sehr groß, so dass der Fehler gerade im Bereich geringerer Temperaturen sehr groß ist. Die Schwingung bei 950 cm^{-1} könnte auf eine Vinylgruppierung hindeuten, möglicherweise handelt es sich bei dieser Schwingung aber auch um die N-O-Valenzschwingung aliphatisch substituierter N-Oxide ($R_3N^+-O^-$). Diese Bande taucht bei unbehandelten Fasern gar nicht auf, bei voroxidierten Fasern dagegen im selben Temperaturregime wie Cyanwasserstoff und Ammoniak. Sowohl das Auftreten von N-Oxiden als auch die Bildung ungesättigter Fragmente scheinen plausibel. PEEBLES et al. hatten die Bildung von N-Oxiden als Chromophoren postuliert [65]. Die Oxidation der Hauptkette sollte auch die Bildung ungesättigter Kettensegmente erleichtern. Welche dieser beiden Möglichkeiten tatsächlich zum gefundenen Fragment führt, konnte nicht ermittelt werden.

Um die gefundenen Ergebnisse noch einmal zusammen zu fassen, wurden TGA und DSC, sowie das Auftreten der wichtigsten Pyrolysegase im Rotationsschwingungsspektrum gegen die Temperatur aufgetragen (Abb. 3.13). Die Schattierung der Balken soll den Konzentrationsverlauf des jeweiligen Gases symbolisieren.

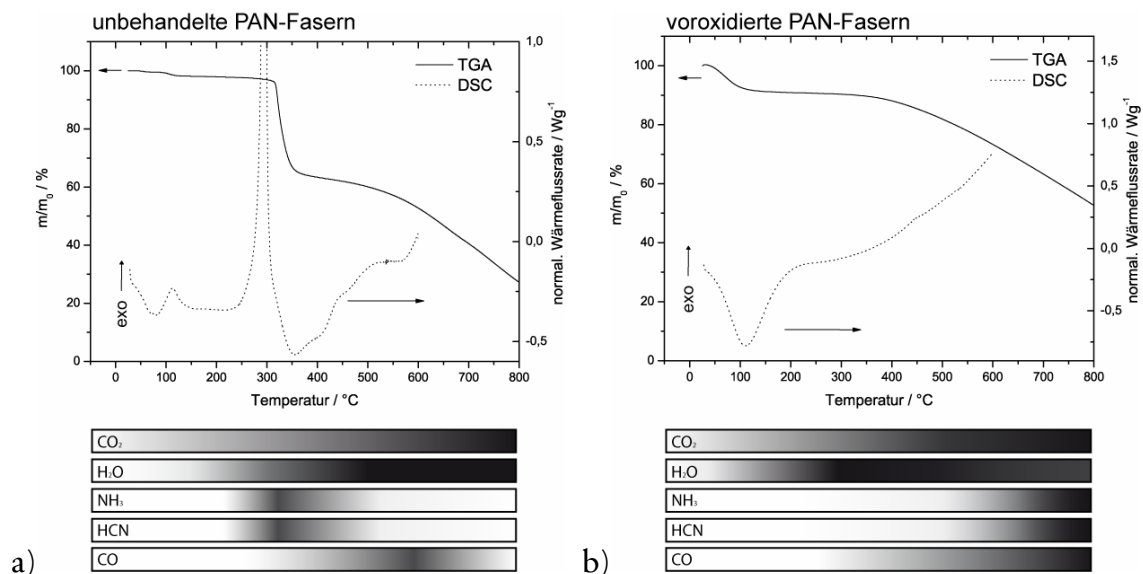


Abb. 3.13 Vergleich der Pyrolyse von unbehandelten (a) und voroxidierten (b) PAN-Fasern. Dargestellt sind TGA, DSC und Konzentrationsverlauf der identifizierten Pyrolyse-Gase. Die Schattierung der Balken symbolisiert die Konzentration (je dunkler, desto höher)

Die Unterschiede im Pyrolyse-Verhalten zwischen unbehandelten PAN-Fasern und solchen, die zuvor einer thermischen Behandlung unter Luftatmosphäre unterzogen wurden, werden in allen drei Analyse-Methoden deutlich.

Bei der Pyrolyse unbehandelter Fasern (Abb. 3.13 a) fällt auf, dass innerhalb eines scharf abgegrenzten Bereichs zwischen 300 °C und 360 °C die auffälligsten Vorgänge ablaufen. Zunächst tritt bei 300 °C eine enorm starke exotherme Reaktion des Systems auf, welche schließlich von einem rapiden Masseverlust ab 310 °C abgelöst wird. Nur während dieses Masseverlusts finden sich Ammoniak und Cyanwasserstoff als Zersetzungsprodukte im Pyrolysegas. Die Stufen im endothermen Bereich zwischen 310 °C und 500 °C können keinem Prozess direkt zugeordnet werden, allerdings gibt es eine Korrelation zwischen dem Auftreten von Kohlenstoffmonoxid und der größeren Abbaugeschwindigkeit ab ca. 400 °C. Das Maximum der CO-Konzentration liegt bei ca. 600 °C, wo sich auch der letzte der endothermen Prozesse bemerkbar macht, bevor die Wärmebilanz exotherm wird.

Anders sieht es bei voroxidierten Fasern aus. Hier scheinen die Prozesse im Vorfeld die Reaktivität des Polymers vollständig zu verändern. Der Glasübergang bei 110 °C tritt nicht auf, was auf eine deutliche Veränderung des Polymers hindeutet. Die starke Exotherme bei 300 °C fehlt völlig und auch die endothermen Prozesse treten nicht mehr in Erscheinung. Vielmehr wird die Pyrolyse langsam aber sicher immer exothermer, was einer kontinuierlichen Carbonisierung zuzuschreiben ist. Während bei unbehandelten Fasern die Abspaltung von NH_3 und HCN , bzw. CO bei bestimmten Temperaturen im betrachteten Bereich ein Maximum durchlaufen, werden diese Produkte bei voroxidierten Fasern erst bei fortgeschrittener Pyrolyse detektiert. Kohlenstoffmonoxid wird ab ca. 350 °C detektiert, die Konzentration steigt dann bis 800 °C sehr stark an. Die stickstoffhaltigen Produkte Ammoniak und Cyanwasserstoff können erst ab 650 °C gemessen werden. Deutlich verstärkt wird die Entwicklung von Wasser während der Pyrolyse, was auf eine höhere Konzentration an Sauerstoff an den Fasern zurückgeführt werden kann. Auch die Volatilisierung niedermolekularer Fragmente, die entweder N-O-Funktionalitäten oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, sind über die Sauerstoffkonzentration im Vorfeld erklärbar. Keine oder nur unwesentliche Unterschiede zwischen unbehandelten und voroxidierten Fasern finden sich bei der Freisetzung von Kohlenstoffdioxid und Volatilisierung von Fragmenten mit Methylengruppierung, also zumindest teilweise gesättigten organischen Substanzen.

Um zu klären, ob während der Voroxidation bereits größere Mengen des Stickstoffs abgespalten werden, oder ob die Kondensationsreaktionen bezüglich des Stickstoffs durch die Sauerstoff-Funktionalitäten inhibiert werden, wurde noch eine Analyse bezüglich der Voroxidation selbst durchgeführt. Hierbei wurde die Probe während 90 Minuten auf 200 °C erhitzt und 60 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Mögliche Abbauprodukte sollten wiederum über das angekoppelte IR-Spektrometer analysiert werden.

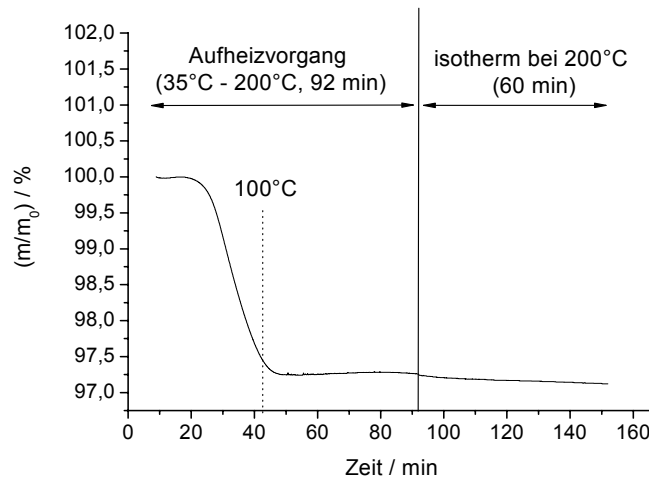


Abb. 3.14 TGA der Voroxidation unter synthetischer Luft
(35-200 °C, 92 min; 200 °C, 60 min)

Es wird nur ein sehr schwacher Gewichtsverlust verzeichnet, welcher auch vornehmlich aus der Desorption von Wasser resultiert (unterhalb von 100 °C). Man erkennt aber im Anschluss einen leichten Gewichtsanstieg, was auf die Anbindung von Sauerstoff hinweisen kann. Während der isothermen Oxidation nach 92 Minuten verliert die Probe sehr langsam, aber kontinuierlich an Gewicht.

Die TGA liefert bereits ein eindeutiges Ergebnis, da während der gesamten Voroxidation kein großer Masseverlust zu verzeichnen ist. Nach der gesamten Voroxidation verbleiben noch über 97 % des ursprünglichen Gewichts. Demnach kann der Stickstoff bei der Voroxidation noch nicht vom Polymer abgespalten werden. Auch die zugehörigen IR-Spektren zeigten lediglich einen Anstieg der Wasser- und der Kohlenstoffdioxid-Konzentration des Pyrolysegases. Es fanden sich keinerlei stickstoffhaltigen Gase, weder Cyanwasserstoff, noch Ammoniak, noch Stickstoffoxide. Die tatsächliche Stickstoffabspaltung findet also tatsächlich erst oberhalb von ca. 600 °C statt.

3.3.6 Physikalische Änderungen

(Glasübergang, Rekristallisation, Schmelzen)

Der einzige physikalische Vorgang, der in der DSC sichtbar ist, ist der Glasübergang ab 110 °C (vgl. Absatz 3.3.5). Bei den voroxidierten Fasern ist er nicht mehr auszumachen, was darauf zurückzuführen ist, dass deutliche chemische Veränderungen des Polymers schon während der Vorbehandlung stattfinden. Für die Vorgänge unterhalb der 300 °C, also bei der Voroxidation, der Zyklisierung, der Vernetzung und der Fragmentierung, kann der Glasübergang jedoch großen Einfluss haben, da durch eine höhere Kettensegmentbeweglichkeit gewährleistet werden kann, dass die Ketten energetisch günstigere Konformationen einnehmen können. Dies gilt sowohl für Reaktionen innerhalb einer Kette als auch bei intermolekularen Reaktionen. Vorgänge, die zuvor durch die sterische Hinderung begünstigt waren, wie die Vernetzung, können im beweglichen Zustand nicht mehr so dominant auftreten wie beim schlagartigen Erhitzen.

Eine Rekristallisation oder gar ein Aufschmelzen des Polymers kann nicht ausgemacht werden. Vermutlich wird eine Rekristallisation aber von der dominanten Exothermie überlagert. Ohnehin scheint es wahrscheinlich, dass die chemischen Vorgänge, welche bereits unterhalb von 150 °C ablaufen, die thermoplastischen Eigenschaften des Polymers unwiederbringlich verändern, was den Einfluss der Reaktionen während der Stabilisierung erneut unterstreicht.

3.3.7 Carbonisierung und Graphitisierung

Die Carbonisierung von PAN läuft nach einem Schema, welches für viele technische Prozesse zur Gewinnung von Kohlenstoffstrukturen gilt. Einzelne aromatische Gruppierungen werden weiteren Kondensationsreaktionen unterzogen, wobei sich ausgedehntere π -Elektronen-Systeme bilden. Natürlich spielen hier weiterhin auch Volatilisierungsreaktionen eine Rolle, deren Anteil die Kohlenstoffausbeute weiter verringern kann. Bei allen technischen Verfahren läuft diese Primär-Carbonisierung im Temperaturbereich zwischen 450 °C und 1000 °C ab. Für diese Niedrigtemperatur-Kohlen kann man grundlegende Struktureinheiten (engl. *basic structural units* = BSU) definieren. Sie bestehen nach OBERLIN et al. aus zwei bis vier parallel gestapelten Lagen, die jeweils weniger als 10 bis 20 aromatische Ringe beinhalten [75]. Eine weitere Struktureinheit bilden schließlich Bereiche mit lokaler molekularer Anordnung (engl. *local molecular ordering* = LMO). Sie bestehen aus einer Reihe an BSU's mit einer gemeinsamen kurzreichweitigen Ordnung (Abb. 3.15).

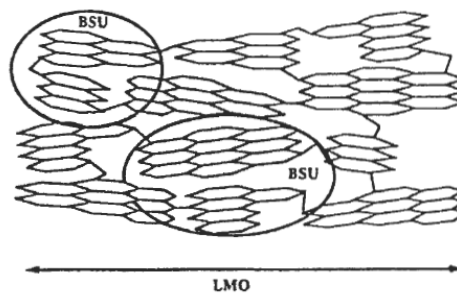


Abb. 3.15 Schematische Darstellung eines Bereichs lokaler molekularer Anordnung (LMO), die sich aus einzelnen Struktureinheiten (BSU), also mehreren parallel gestapelten Lagen polyzyklischer aromatischer Domänen, zusammensetzt. [75]

Je nachdem wie ausgedehnt die LMO's sind, kann man Tieftemperatur-Kohlen in graphitisierbare und nicht graphitisierbare Kohlen einteilen. Für sehr ungeordnete BSU's ergeben sich kleine LMO's, was zu einer großen Unordnung im Material führt, eine Graphitisierung wird zumindest erschwert. Liegt innerhalb der BSU's schon ein hoher Grad an Ordnung vor, so resultieren weit ausgedehnte LMO's, was zu graphitisierbaren Kohlen führt.

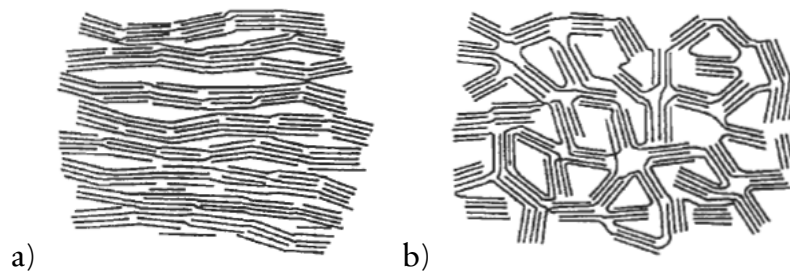


Abb. 3.16 Modellvorstellung zum Einfluss der LMO's auf die Graphitisierung [76]
a) graphitisierbare Kohle
b) nicht graphitisierbare Kohle

Bei der Verkohlung unterhalb 1000 °C können sich also Kohlen, die sich aus mehr oder weniger geordneten Schichtstrukturen zusammensetzen, bilden. Weitere Strukturen sind glasartige Kohlen, deren Mikrostruktur aus verdrehten und gefalteten Bändern übereinander gestapelter Kohlenstoffschichten besteht. Erhöht man die Temperatur weiter, so vollziehen sich für graphitisierbare Kohlen sukzessive mehrere prinzipielle Schritte (Abb. 3.17). Bis zu einer Temperatur von ungefähr 1500 °C wachsen die Stapel der einzelnen Lagen weiter in der Höhe, bis sich untereinander

ungeordnete Kolumnen ausgebildet haben. Diese Stapel können im Falle der graphitisierbaren Kohlen bei ca. 1500 °C kondensieren und zu Schichten mit einem recht hohen Grad an Unordnung anwachsen. Erst oberhalb von 2000 °C kann die Ordnung innerhalb der Schichten schließlich soweit gesteigert werden, dass man von dreidimensionalen Kristallen, nämlich Graphit, sprechen kann.

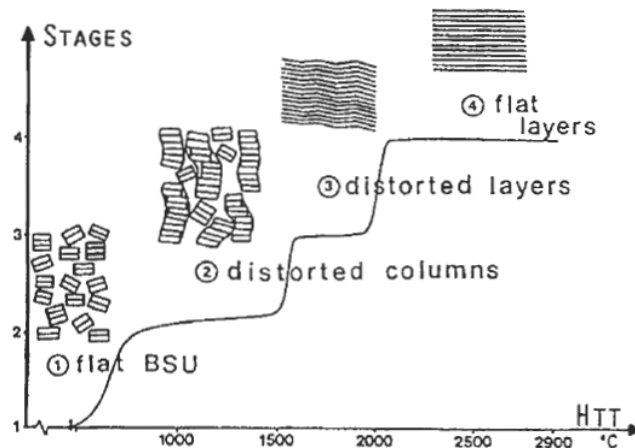


Abb. 3.17 Ablauf der Graphitisierung technischer Kohlen [75]
1) Tieftemperatur-Kohlen, bestehend aus einzelnen BSU's
2) ungeordnete kolumnare Stufe
3) ungeordnete Schichten durch weitere Kondensation
4) Bildung von geordneten Graphitschichten

Die Pyrolyse von PAN beinhaltet eine Vielzahl an Vernetzungsreaktionen, welche die Ausbildung weit reichender LMO's erschwert. Obwohl es möglich ist, aus carbonisierten PAN-Fasern durch extrem hohe Temperaturen um die 3000 °C graphitreiche Fasern zu gewinnen, bleiben somit immer große Anteile an ungeordneten Bereichen vorhanden. Diese strukturelle Heterogenität führt meist nur zu halbleitenden Strukturen und einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften. Für die Materialverstärkung durch Hochmodul-Kohlefasern ist die Graphitisierung oberhalb der 2000 °C ein gangbarer und sinnvoller Schritt, da hierbei erst die hoch geordneten zugfesten Kohlenstofffasern entstehen. Für die Verwendung der Kohlenstoffnanofasern als selbsttragendes Vlies sind aber eher „biegetolerante“ Eigenschaften von Bedeutung, weshalb im Folgenden auf die Niedrigtemperaturkohlen gesetzt wurde. Viele LMO's grenzen an viele potenzielle „Gelenke“, den amorphen Bereichen in den Zwischenräumen. Dehnen sich nun die geordneten Strukturen weiter aus, erhöht sich der Modul der Faser, aber eine Beanspruchung der Faser durch Verbiegen führt dazu, dass immer weniger dieser beweglicheren Stellen zur Verfügung stehen. Die letzten Verbleibenden müssten

somit im Vergleich immer mehr Spannung kompensieren, was letztlich zum Bruch führen muss.

Der große Nachteil der Tieftemperaturkohlen ist allerdings die wenig ausgeprägte elektrische Leitfähigkeit. So konnten zwar die elektrischen Widerstände der carbonisierten Fasermatten gemessen werden, sie lagen jedoch alle im Bereich einiger tausend Ohm, was die direkte Verwendung solcher Kohlenstofffasern in Brennstoffzellen nicht gewährleisten kann. Da im weiteren Verlauf aber auch eine Gasphasenabscheidung von Kohlenstoff durchgeführt werden sollte, welche eine weitere Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit mit sich bringen sollte, wurde dieses Ergebnis vorläufig in Kauf genommen.

3.4 Optimierung der Pyrolyse von PAN-Nanofasern

Anhand des gefundenen Modells sollte nun eine Route zur Herstellung von carbonisierten PAN-Fasern entwickelt werden, welche die Nachteile der einfachen Pyrolyse umgeht. Diese beinhalten vor Allem die starke Kontraktion und die Versprödung der Fasermatte, was beides vornehmlich auf die zahlreichen unkontrollierten Verknüpfungsreaktionen zurückzuführen ist.

Fasern, welche ohne vorherige Oxidation unter Schutzgas oder im Vakuum pyrolysiert wurden, unterlagen stets diesen Reaktionen, was zu unbrauchbaren Kohlenstofffaser-Bruchstücken führte. Diese Fasern zerfielen bereits unter geringer mechanischer Belastung wie z. B. der Verwendung einer Pinzette bei der weiteren Proben-Präparation zu noch feineren Bruchstücken. Die Voroxidation führte zu einem deutlich veränderten Verhalten. Allerdings mussten auch hier noch die optimalen Reaktionsbedingungen gefunden werden.

Es sei angemerkt, dass auch einige Versuche mit großer Sauerstoffkonzentration während der Voroxidation durchgeführt wurden. Allerdings lieferten diese stets schlechtere Ergebnisse als die Reaktionen unter Luftatmosphäre. Die Versuche wurden in der Hoffnung durchgeführt, dass die Voroxidation eventuell schneller und vollständiger ablaufen würde. Dies führte aber dazu, dass selbst bei vergleichbarer Oxidationsdauer unter reiner Sauerstoffatmosphäre bei 200 °C eher spröde Fasern resultierten, wie sie von der Pyrolyse ohne Voroxidation bekannt waren. Eine mögliche Erklärung für die schlechtere Voroxidation unter reiner Sauerstoffatmosphäre beinhaltet die angesprochene Katalysatorwirkung einiger Abspaltungsprodukte während der Voroxidation. Möglicherweise inhibiert eine zu hohe Konzentration an Sauerstoff diese Katalysatorwirkung und die Fasern unterliegen lediglich den üblichen Reaktionen der Pyrolyse unter Schutzgas. Wurde die Temperatur der Voroxidation unter reinem Sauerstoff auf 250 °C erhöht, verbrannten die Fasern nahezu rückstandsfrei. Somit bleibt die Voroxidation unter Luftatmosphäre die beste Methode, um eine gleichmäßige und vollständige Carbonisierung des Materials zu gewährleisten.

Diese Tatsache wird derzeit in Fachkreisen auch als ausschlaggebende Voraussetzung zur „optimalen“ Pyrolyse von PAN zu Hochmodul-Kohlenstofffasern gesehen, wie sie in der Materialverstärkung eingesetzt werden. Ohne Voroxidation resultieren keine „guten“ Fasern. Wie bereits angesprochen galt es aber nicht, den E-Modul so groß wie möglich zu gestalten, was mit einer Versprödung des Materials einhergeht, sondern die Bruchdehnung der Fasern verhältnismäßig groß zu halten.

Die bisherigen Ergebnisse konnten zeigen, dass insbesondere die Reaktionen unterhalb der 300 °C eine große Rolle spielen. Die Vielzahl an unterschiedlichen Reaktionen, die nahezu gleichzeitig ablaufen, lässt darauf schließen, dass hierbei sicherlich auch die kinetische Kontrolle eine wichtige Rolle spielt. Außerdem wird die Freisetzung von Stickstoff-Komponenten bei 300 °C durch die Voroxidation unterbunden, was die unkontrolliert ablaufende exotherme Reaktion in diesem Bereich verhindert. Im nächsten Schritt sollte folglich der Einfluss der Heizrate auf die resultierenden Fasermatten betrachtet werden.

3.4.1 Einfluss der Heizrate während der Stabilisierung ($T < 300\text{ °C}$)

Wie bereits gezeigt, laufen während der Voroxidation diverse Prozesse ab, die letztlich Einfluss auf die gebildete Struktur nehmen. Auffällig war, dass neben der Dauer der Voroxidation die Heizrate im Vorfeld eine entscheidende Rolle spielt. Hier fand sich ein klarer Trend zu weniger kontrahierten und flexibleren Fasermatten, wenn eine verhältnismäßig kleine Heizrate (2 K min^{-1}) verwendet wurde. Erhöhte man die Heizrate ($5 - 10\text{ K min}^{-1}$), so dominierten immer mehr sehr spröde Fasermatten und auch die Kontraktion und die damit verbundene Zerstörung der Vliese nahm deutlich zu. Diese Beobachtung wurde folgendermaßen gedeutet:

- 1.) Bei schnellem Heizen entstehen zu viele aktive Zentren „gleichzeitig“, deren Chemie nicht immer vergleichbar sein muss.
- 2.) Es können durch die Oxidation der Hauptkette zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen zu Stande kommen. Entweder die Sauerstofffunktionalitäten fördern die Zyklisierung über radikalische Kettenreaktionen oder eingebaute Keto- oder Carboxylgruppen ermöglichen den nucleophilen Kettenstart.

Radikalische Reaktionen beinhalten immer eine Vielzahl an Nebenreaktionen, Kettenabbruch durch Rekombination bzw. Disproportionierung oder Kettenübertragung. Die hohe Reaktivität und die niedrigere Spezifität der Radikale führt, gepaart mit einer ungeordneten rigiden Molekülkonformation fast zwangsläufig zu unkontrolliert verknüpften und inhomogenen Produkten. Dieser radikalische Startmechanismus wird aber auch durch ein zu schnelles Heizen begünstigt. Das Ausbilden eines vorgelagerten thermodynamischen Gleichgewichts, wie die Oxidation des Rückgrates zu Ketonen, wird wiederum durch ein kontinuierliches langsames Aufheizen unter Luftatmosphäre bevorzugt. Die nucleophile Reaktionskaskade wird in der Faser von Natur aus weniger Nebenreaktionen mit sich bringen als der radikalische Verlauf.

- 3.) Die Voroxidation verhindert effektiv die Abspaltung von Ammoniak und Cyanwasserstoff, was wiederum die Selbstbeschleunigung der exothermen Reaktion bei 300 °C unterbindet und eine kontrolliertere Pyrolyse ermöglicht. Bei zu kurzer Dauer der Voroxidation bzw. zu schnellem Heizen wird dieser Schritt weniger effektiv ablaufen und es werden erneut unkontrollierte Nebenreaktionen auftreten.
- 4.) Besondere Bedeutung kommt der Beweglichkeit der Polymerkettensegmente zu. Ab ca. 110 °C wird der Glasübergang des Polymers vollzogen, wie man in der DSC gesehen hat. Lässt man dem System mehr Zeit im Bereich des Glasübergangs, können die Polymerketten durch die einsetzende Segmentbeweglichkeit energetisch günstigere Konformationen einnehmen, und es kann so der Anteil der angesprochenen unkontrollierten Reaktionen, insbesondere der chaotischen Kettenverknüpfung, verringert werden. Das gebildete Netzwerk besitzt somit eine größere Ordnung, was die nachfolgenden Reaktionen wie die Aromatisierung und nicht zuletzt die mechanischen Eigenschaften der carbonisierten Fasern beeinflusst.

Durch ein langsames Heizen werden also eine energetisch begünstigte Konformation durch Kettensegmentbeweglichkeit und ein nucleophiler, kontrollierterer, Mechanismus der Zyklisierung gewährleistet. Außerdem entstehen nicht „schlagartig“ viele reaktive Zentren, was zu einer größeren Homogenität im Zwischenprodukt, dem Imino-Leiterpolymer, führt.

Mit einer Heizrate von 2 K min⁻¹ wurden sehr gute Ergebnisse erhalten, und es wurde darauf verzichtet, die Heizrate weiter abzusenken, da dies lediglich die Dauer der Pyrolyse weiter in die Länge gezogen hätte.

Die Oxidation wurde schließlich über eine Stunde lang bei 200 °C weiter vollzogen. Bei größeren Mengen (mehreren Gramm) an PAN-Fasern konnte hierbei deutlich die Abspaltung von größeren Mengen eines bei Raumtemperatur flüssigen Kondensats beobachtet werden. Von den in der TGA gefundenen Produkten kommt hierfür nur Wasser in Frage, was für die Aromatisierung unter Wasserstoffabspaltung während dieser Behandlung spricht. Die Oxidation wurde für eine weitere Stunde bei 200 °C weiter vollzogen, um eine weitestgehend „vollständige“ Aromatisierung unter Wasserabspaltung zu gewährleisten.

3.4.2 Einfluss der Heizrate während der Carbonisierung

Im weiteren Verlauf wurde die Atmosphäre gewechselt und nun unter Argon weiter pyrolysiert. Die Verkohlung der Faser oberhalb der 300 °C könnte natürlich auch durch die Heizrate beeinflusst werden. So ist es denkbar, dass sich bei geringerer Heizrate wiederum ausgedehntere geordnete Strukturen bilden als beim „schlagartigen“ Erhitzen. Da die Leitfähigkeit zunächst ohnehin nicht die ausschlaggebende Größe sein sollte, eine Ausbildung zu steifer Domänen aber verhindert werden musste, wurde die Heizrate erhöht.

Im augenscheinlichen Verhalten der Fasermatten ergaben sich nur geringe Unterschiede für unterschiedliche Heizraten. Lediglich eine Probe, die mit 3 K min^{-1} auf 800 °C hoch geheizt wurde, erschien etwas spröder als die anderen. Zwischen den Proben mit Heizraten von 5 K min^{-1} und 10 K min^{-1} konnte man keinen ersichtlichen Unterschied feststellen. Beide Heizraten lieferten zufrieden stellende Ergebnisse, was das mechanische Verhalten der Fasermatten anbetrifft.

Die elektrische Leitfähigkeit konnte nur in ihrer Größenordnung beurteilt werden, da Dicke und Dichte der Faservliese nicht genau bestimmt werden konnten. Wurden die Fasermatten im Abstand von einem Zentimeter kontaktiert, so konnten bei allen betrachteten Proben elektrische Widerstände von einigen hundert Ohm gemessen werden. Da sich die Leitfähigkeit nicht sonderlich veränderte wurde darauf verzichtet, die Heizrate während der Carbonisierung weiter zu optimieren und die Heizrate mit 10 K min^{-1} zu verwenden.

Das vorläufige Ergebnis zeigt, dass sich über die gefundene Route erstaunlich flexible, hochtemperaturstabile Nanofasern herstellen lassen, deren elektrische Widerstände mit einigen hundert Ohm pro Zentimeter noch deutlich zu hoch waren, um sie als effektive Elektroden einsetzen zu können. Die erste Anforderung an die Kohlenstofffasern, die Biegestabilität, konnte aber erfüllt werden. Nun sollte diese Reaktionsroute auf Systeme übertragen werden, die weitere Komponenten beinhalten, nämlich Metallsalze, die im weiteren Verlauf *in situ* zu elementaren Metall oder Metalloxidpartikeln umgesetzt werden sollten.

3.5 Eisenpartikel in Kohlenstofffasern

Die Entwicklung von Metallpartikeln innerhalb elektrogesponnener Nanofasern kann über eine *Precursor*-Route erreicht werden. Hierzu werden in eine Polymerlösung Salze eingebracht, diese homogene Lösung versponnen und anschließend einer chemischen Reaktion unterzogen. Vielfach bietet sich hier die Reduktion der *Precursor*-Salze mit Wasserstoff an [51, 77, 78]. Während der Reduktion können sich Nanopartikel aus elementarem Metall bilden, deren Wachstum vornehmlich durch Diffusion kontrolliert ist. Man kann somit im Prinzip neben der Anzahl auch die Größe der resultierenden Partikel über die Konzentration des *Precursors* innerhalb der Faser und die Dauer des Reduktionsschrittes kontrollieren. Kleine *Precursor*-Konzentrationen führen im Allgemeinen zu wenigen kleinen Metallpartikeln, größere Konzentrationen zu vielen kleinen oder größeren Partikeln.

Natürlich müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein, dass eine solche *in situ* Synthese von Metall-Nanopartikeln in elektrogesponnenen Polymernanofasern funktionieren kann.

- 1.) Das *Precursor*-Salz sollte im selben Lösemittel wie das Polymer gut löslich sein, damit eine homogene Verteilung des Metalls gewährleistet ist.
- 2.) Das Polymer sollte unter den für die Entwicklung der *Precursor* nötigen Bedingungen stabil sein.

Sind diese beiden Bedingungen erfüllt, spielen für das Wachstum der Partikel die Wechselwirkungen des Polymers mit den Salzen und den entstehenden Metallclustern und Partikeln eine Rolle, weshalb die Reaktionsbedingungen für jedes Polymer-*Precursor*-System empirisch angepasst werden müssen. Es sei allerdings kritisch angemerkt, dass die Partikelgrößenverteilung meistens nicht annähernd so eng ist wie das bei nasschemisch gewonnenen Metall-Nanopartikeln möglich ist.

Für die Präparation von Kohlenstoffkompositfasern mit Eisenpartikeln waren demnach weitere Untersuchungen notwendig, worauf nun genauer eingegangen werden soll. Zunächst wird das Pyrolyseverhalten von PAN-Fasern unter Wasserstoffatmosphäre dargelegt, dann die Entwicklung der Metallpartikel innerhalb der Fasern und der Einfluss der Zusätze auf die PAN-Pyrolyse.

3.5.1 Pyrolyse-Verhalten von PAN unter Wasserstoffatmosphäre

Um die Metall-*Precursor* zu entwickeln wurde immer eine Wasserstoffatmosphäre verwendet. Das Pyrolyse-Verhalten der verwendeten Polymere unter H_2 -Atmosphäre musste demnach auch untersucht werden. Allerdings zeigten sich nur geringfügige Änderungen in der TGA (Abb. 3.18).

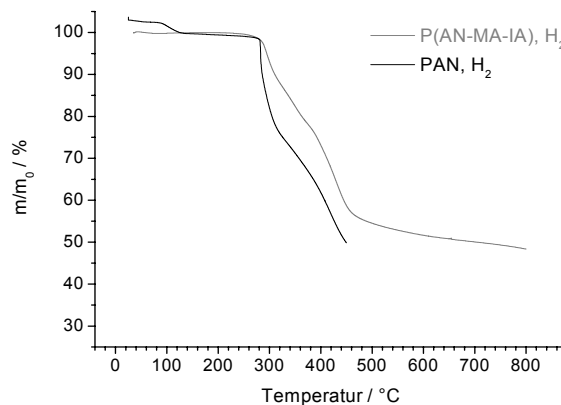


Abb. 3.18 TGA-Analyse der verwendeten Polymere unter Wasserstoffatmosphäre

Beim Homopolymer ergab sich hierbei eine deutliche Verschiebung des maximalen Masseverlusts von 310 °C unter Stickstoff- zu 280 °C unter Wasserstoff-Atmosphäre. Auch der Masseverlust selbst ist stärker und erreicht bereits bei 450 °C einen Wert von 50 %. Dies ist vermutlich auf Hydrierungsreaktionen der Stickstoff-Funktionen unter Abspaltung von großen Mengen Ammoniak zurück zu führen. Unter diesem Gesichtspunkt sollte der Temperaturbereich unter Wasserstoff-Atmosphäre möglichst niedrig gewählt werden, um eine zu vollständige Zersetzung des Polymers zu verhindern. Für die Entwicklung der *Precursor* in PAN-Fasern blieb aber immer noch ein relativ großer Bereich bis knapp 270 °C offen. Das Pyrolyse-Verhalten des Copolymers wies ähnliche Tendenzen auf, hierbei erkennt man aber zusätzlich eine Gewichtszunahme zwischen 100 und 250 °C, was auf Additionsreaktionen des Wasserstoffs an bereits vorhandene Doppelbindungen (Leiterpolymer) zurückgeführt werden muss, da eine Abspaltung von Wasser aus dem Polymeren durch Reduktion der Carboxylfunktionen zu Gewichtsverlusten führen müsste.

3.5.2 Entwicklung von Eisen(III)acetylacetonat ($\text{Fe}(\text{acac})_3$)

Zunächst wurden Versuche durchgeführt, über die in der Literatur angegebene Route Kohlenstoffbürsten herzustellen [51]. Hierbei ist zu beachten, dass die Entwicklung des *Precursors* oberhalb der 300 °C, nämlich bei 550 °C, stattfinden sollte. Die Herstellung der Fasern mit Eisen(III)acetylacetonat gestaltete sich aber relativ problematisch, da die Lösungen des Copolymers ($\text{P}(\text{AN-MA-IA})$) mit *Precursor*-Salz eine deutliche Tendenz zur Gel-Bildung zeigten. Die Lösungen härteten zum Teil so schnell aus, dass selbst ein Spinnvorgang selbst direkt nach Zugabe des Salzes stark beeinträchtigt wurde. Des Weiteren zeigte sich in der TGA, dass bereits ab 150 °C ein massiver Gewichtsverlust stattfindet (Abb. 3.19). Dieser Gewichtsverlust ließ auf eine nahezu vollständige Verflüchtigung des *Precursors* aus der Faser schließen, was die tatsächliche Konzentration an Eisen in der Faser deutlich reduzierte.

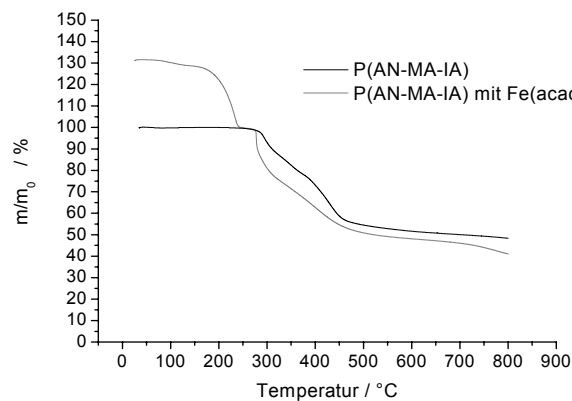


Abb. 3.19 TGA der Faserproben mit Eisen(III)acetylacetonat, man erkennt ab 150 °C die nahezu vollständige Verflüchtigung des Salzes

Wurde dennoch weiter nach Vorschrift gearbeitet, ergaben sich weitere Probleme: Bereits vor der Entwicklung des *Precursors* resultierten vollkommen zerfallene Fasermatten (Abb. 3.20). Welche Veränderungen während des Prozesses genau ablaufen, konnte nicht geklärt werden. Es scheint jedoch wahrscheinlich, dass das Polymer zu Kohlenstoff umgewandelt wird, der nun wiederum durch die noch vorhandenen Eisenionen zu kurzen Filamenten umgeformt wird.

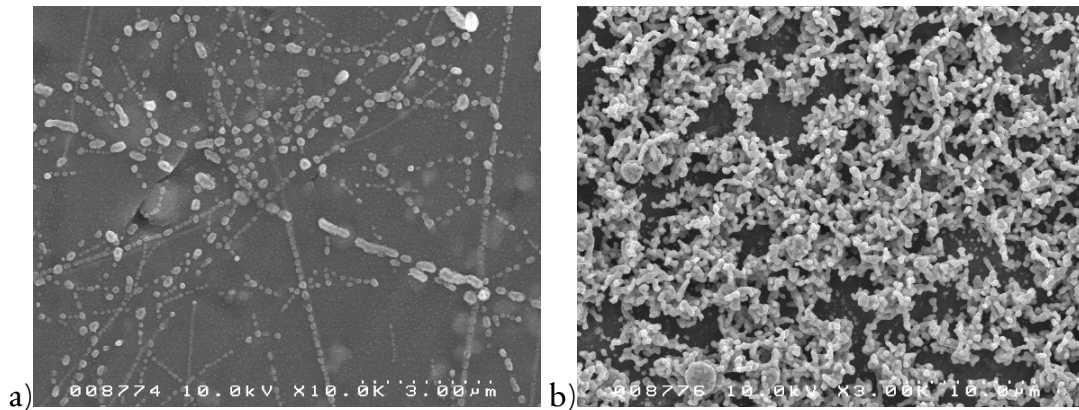


Abb. 3.20 Zerfall der Kohlenstofffasern mit Eisenacetylacetonat während der Präparation (unterhalb von 550 °C)

Die Verwendung des Acetylacetonats ist demnach in keiner Weise zielführend, da die Präparation vom Spinnprozess bis hin zur Entwicklung des Salzes zu viele Schwachstellen aufweist (Gel-Bildung, Verflüchtigung des Salzes, Zerstörung der Faserform).

Die Präparationsroute musste also modifiziert werden. Die neue Route beinhaltete Eisen(III)nitrat als *Precursor*-Salz, welches deutlich bessere Ergebnisse erzielen sollte.

3.5.3 Entwicklung von Eisen(III)nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)

Als Alternative zum Eisenacetylacetonat sollte auf das Eisen(III)nitrat zurückgegriffen werden, welches sich sehr homogen in die Polymerlösung (P(AN-MA-IA) in DMF) einbringen ließ, ohne dass sich ein nicht mehr verspinnbares Gel ausbildet. Für die Charakterisierung der Zersetzung dieses *Precursors* wurden verschiedene Konzentrationen mit P(AN-MA-IA) versponnen und von diesen Fasern eine thermogravimetrische Untersuchung (TGA) unter Wasserstoffatmosphäre durchgeführt (Abb. 3.21).

Man erkennt deutlich, dass bei den Fasern mit *Precursor*-Anteil zwischen 130 °C und 200 °C ein deutlicher Gewichtsverlust zu verzeichnen ist, der nun genauer untersucht werden soll. Die Zersetzung von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ liegt laut Literatur zwischen 125 °C [79] und 165 °C [80], wobei der Einfluss von molekularem Wasserstoff in der Atmosphäre allerdings relativ gering ausfällt.

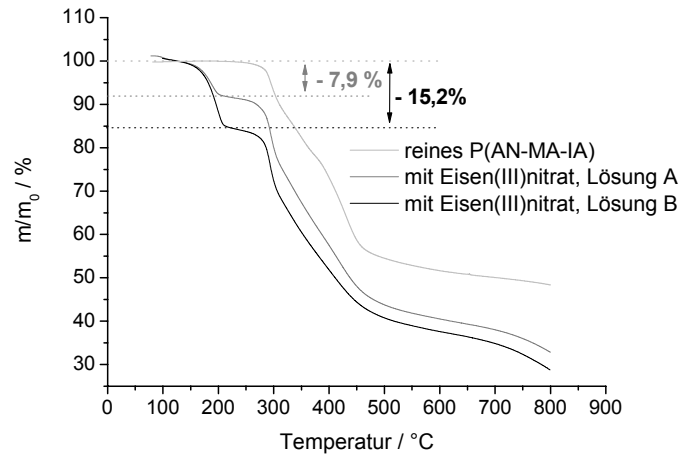
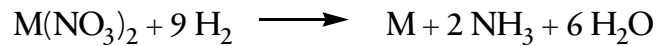


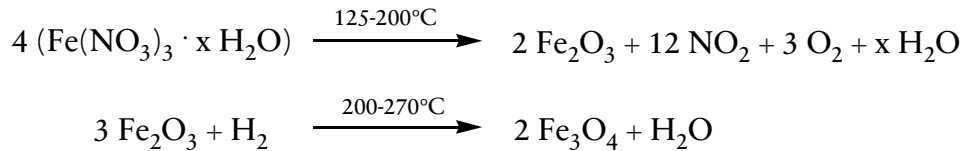
Abb. 3.21 Vergleich der TGA-Daten für P(AN-MA-IA)-Fasern mit und ohne Eisen(III)nitrat
 reines P(AN-MA-IA), 10 wt. % Polymer
 Lösung A, 10 wt. % Polymer, 1,6 wt. % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
 Lösung B, 10 wt. % Polymer, 3,3 wt. % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Für die Acetate der Edelmetalle (Pt, Pd, Ag) ist die Zersetzungstemperatur größer als die Reduktionstemperatur. Somit können zunächst die Kationen des Salzes zum Metall reduziert werden, welches dann die Reduktion der Nitrat-Ionen zu Ammoniak katalysieren kann. Dies resultiert letztlich in folgender Reaktionsgleichung:



Bei den anderen Übergangsmetall-Nitraten ist die Zersetzungstemperatur kleiner als die der Reduktion unter Wasserstoff, was dazu führt, dass zunächst das Salz zerfällt und üblicherweise Metalloxide, Stickstoffoxide (NO_x) und Sauerstoff gebildet werden. Diese Produkte können dann wiederum durch den Wasserstoff reduziert werden. Die Reduktionstemperatur für das entstandene Eisenoxid liegt bei knapp 200 °C [80]. Ab dieser Temperatur findet sich auch ein kleiner kontinuierlicher Masseverlust bis schließlich bei 280 °C der Abbau des Polymers einsetzt. Dieser Masseverlust kann auf die Reduktion des Eisenoxids hindeuten.

Es wird davon ausgegangen, dass zunächst eine Zersetzung des Nitrats zu Eisen(III)oxid stattfindet, und anschließend eine teilweise Reduktion durch den Wasserstoff stattfindet.



Bemerkenswert ist hierbei, dass der während der Zersetzung gemessene Gewichtsverlust auf eine relativ geringe Menge an zuvor gebundenem Kristallwasser in der Faser schließen lässt (Abb. 3.22).

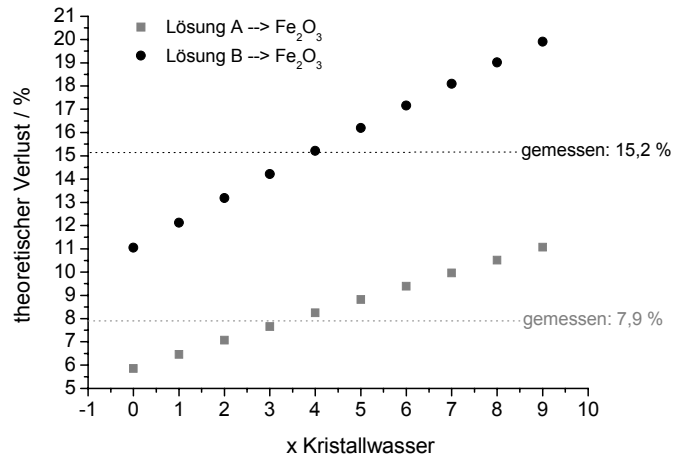


Abb. 3.22 Abschätzung des in der Faser verbliebenen Kristallwassers aus den TGA-Daten
Der theoretische Masseverlust bei unterschiedlichem Wassergehalt wurde für beide Lösungen berechnet und mit den gemessenen Werten abgeglichen. Es zeigt sich, dass lediglich drei bis vier Moleküle Wasser pro Eisen vorhanden sein können.

Die Menge an gebundenem Wasser würde demnach bei drei bis vier Mol pro eingesetztem Mol Eisennitrat liegen. Eisen(III)nitrat kann im Reinstoff auch als Hexahydrat vorliegen, die hierzu relativ kleine Zahl an gebundenem Wasser lässt auf starke Wechselwirkungen des Salzes mit dem Polymer schließen, wodurch einige Wassermoleküle aus dem Salz verdrängt werden. Man kann hierbei davon ausgehen, dass die polaren Gruppen des Polymers (Nitril- und Carboxylgruppen) hierbei eine entscheidende Rolle spielen, indem sie als direkte Liganden des Eisens wirken. Um zu überprüfen, wie das Eisensalz vor der Reduktion in der PAN-Faser vorliegt, wurden Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt. So sollten kristalline Reflexe im Beugungsbild Aufschluss darüber geben können, ob das Salz in Kristalliten vorliegt oder durch das Polymer gelöst ist.

Die Diffraktogramme weisen mit dem Eisensalz einen weiteren Reflex bei $13,0^\circ$ auf, während der Reflex des Polymers bei $17,1^\circ$ liegt. Zusätzliche Reflexe, insbesondere solche, die auf Kristallite rein anorganischer Natur hindeuten könnten, sind nicht auszumachen.

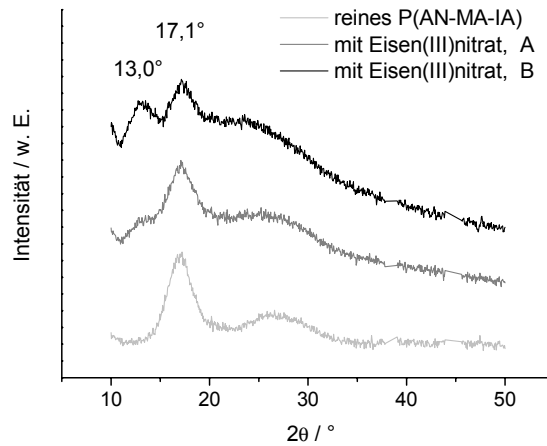


Abb. 3.23 Röntgendiffraktogramm der unbehandelten Fasermatten ($\text{Cu K}\alpha$)
Man erkennt, neben dem im Polymer bereits vorhandenen Reflex bei $17,1^\circ$, deutlich einen weiteren Reflex bei $13,0^\circ$, welcher mit steigendem Eisensalz-Gehalt an Bedeutung gewinnt.

Mit der Bragg'schen Bedingung kann man den Abstand der zugehörigen Netzebenen abschätzen:

$$\text{Bragg'sche Bedingung: } n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

$$d = \frac{n\lambda}{2 \cdot \sin\theta}$$

$$\text{Wellenlänge (Cu}(K_\alpha)) : 1,54178 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\text{Winkel } \theta : 6,5^\circ \text{ bzw. } 8,6^\circ$$

$$\text{Netzebenenabstand } d : \frac{d}{n} = 6,8 \cdot 10^{-10} \text{ m und } 5,2 \cdot 10^{-10} \text{ m (mit Eisensalz)}$$

$$\frac{d}{n} = 5,2 \cdot 10^{-10} \text{ m (ohne Eisensalz)}$$

Der Abstand d innerhalb der kristallinen Domänen des reinen Polymers wird durch die Anwesenheit des Eisens nicht signifikant beeinflusst. Die Anwesenheit des Übergangsmetalls führt aber dazu, dass sich eine weitere geordnete Struktur im

Polymer ausbildet, wobei höchstwahrscheinlich polare Gruppen des Polymers als Liganden wirken. Es bestätigt sich hiermit, dass zwischen Polymer und Eisensalz schon im Vorfeld der folgenden Reaktionen eine große Wechselwirkung bestehen muss, die sowohl einen ausgeprägten strukturellen Einfluss auf das Polymer als auch die Verdrängung eines Teils des Kristallwassers während der Faserbildung erklären kann.

Nach der Reduktion mit Wasserstoff wurden die Fasern mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht (Abb. 3.24).

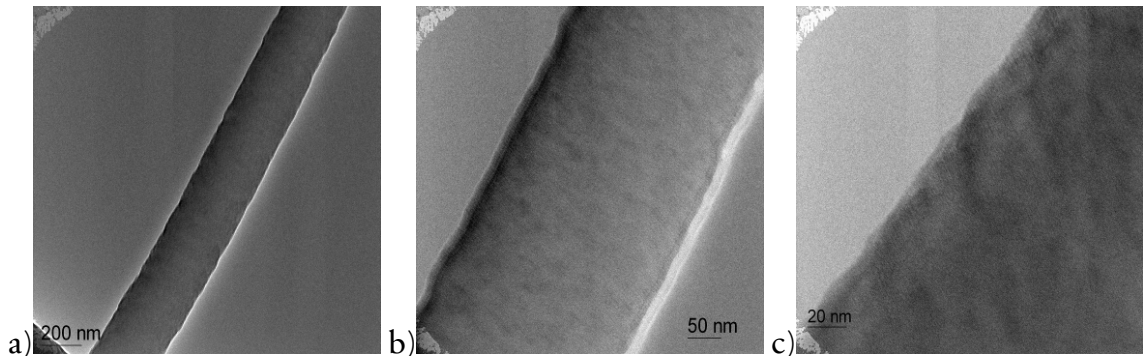


Abb. 3.24 TEM-Aufnahmen der P(AN-MA-IA)-Fasern nach Reduktion des Eisennitrats (20 min, 250 °C, H₂-Atmosphäre)
Der hohe Kontrast im Elektronenmikroskop beweist letztlich die Anwesenheit des Eisens, definierte Partikel konnten jedoch nicht aufgelöst werden. Vielmehr zeigt sich eine mehr oder weniger homogene Verteilung kleinster eisenhaltiger Partikel, was sich in den Schattierungen der Faser widerspiegelt.

Die Fasern beinhalten zwar auf den ersten Blick keine definierten Partikel, der hohe Kontrast ließ aber den Schluss zu, dass schwere Atome, in diesem Fall das Eisen, in der Faser vorhanden waren. Beim näheren Betrachten der Bilder kann man außerdem auch sehr diffuse dunklere Bereiche innerhalb der Faser ausmachen, was auf eine Anreicherung sehr kleiner eisenhaltiger Partikel in bestimmten Bereichen des Polymers schließen lässt.

Fasst man die voran gegangenen Untersuchungen einmal zusammen, so kann man anhand der Ergebnisse darauf schließen, dass das Eisensalz innerhalb der Faser gut stabilisiert wird. Diese starke Wechselwirkung führt während des Zerfalls des Nitrats zu sehr kleinen fein verteilten Eisenoxidpartikeln, welche auch während der Reduktion mit Wasserstoff nur sehr langsam wachsen. Die kristalline Struktur der Partikel konnte weder vor noch nach der Reduktion bestimmt werden, vermutlich weil die Abmessungen der Teilchen zu klein waren und somit keine Reflexe im Röntgendiffraktogramm lieferten.

3.6 Kohlenstoffnanobürsten mit Eisenpartikeln

Die bereits gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der PAN-Pyrolyse zu relativ biegsamen Kohlenstofffasern und der Entwicklung von Eisensalzen zu sehr kleinen Eisenoxidpartikeln sollten nun die Grundlage für den letzten Schritt bilden: die Strukturierung der Kohlenstofffasern zu Kohlenstoffbürsten in Kombination mit der Abscheidung einer dünnen elektrisch leitenden Graphit-Lage auf der Oberfläche der Fasern.

3.6.1 Beschreibung der Methode

Die Präparation der Kohlenstoffnanobürsten beinhaltet verschiedene Schritte, von denen der erste das Elektrosponnen ist. Es wurden verschiedene Systeme getestet. Als Polymere dienten das Homopolymer des Polyacrylnitrils (PAN) oder das Copolymer aus Acrylnitril, Methylacrylat und Itaconsäure (P(AN-MA-IA)). Als *Precursor* für die Eisen(oxid)partikel diente Eisen(III)nitrat-Nonahydrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$). Die Fasern wurden nach dem Elektrosponnen einer Nachbehandlung unterzogen, welche die Pyrolyse des Polymers zu Kohlenstofffasern, die Zersetzung zu Eisen- bzw. Eisenoxid-Partikeln und eine chemische Gasphasenabscheidung (CVD) von Kohlenstoff an der Faser beinhaltet. Die CVD sollte zum Einen zu einer elektrisch leitfähigen graphithaltigen Schicht entlang der Faser führen, zum Anderen sollte während dieses Schritts die Strukturierung der Faser erfolgen. Dies sollte durch ein seitliches Aufwachsen von röhrenförmigen „Kohlenstofffilamenten“ (engl. *vapor grown carbon filaments* = VGCF) geschehen, was durch verschiedene Übergangsmetallpartikel katalysiert werden kann [81 - 83]. Bei VGCF's handelt es sich nicht um *Carbon Nanotubes* (CNT's) im Sinne elongierter Fullereene, sondern vielfach um eine zwar verwandte aber strukturell weniger definierte Form, deren Durchmesser mit einigen 10 Nanometer auch deutlich über dem Durchmesser von heute zugänglichen CNT's liegt (Abb. 3.25). Die Entwicklung der VGCF's lieferte aber schließlich die Grundlage für die Technologie der CNT's, die M. ENDO bereits 1975 erstmals entdeckte [84] und deren Struktur von S. IJIMA aufgeklärt werden konnte.

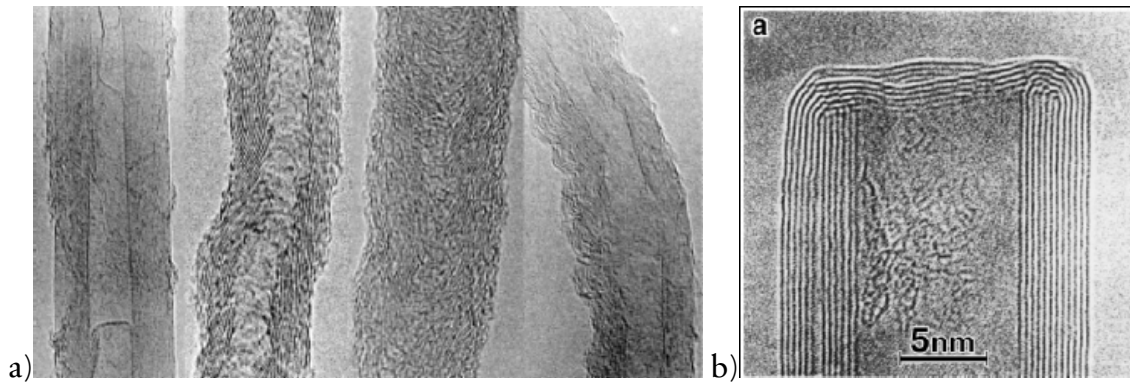


Abb. 3.25 Vergleich von VGCF's und CNT's [85]
a) TEM-Aufnahmen verschiedener VGCF's
b) TEM-Aufnahme eines mehrwändigen CNT's
(engl. *multiwalled*)

Die Reaktionen, die dem Wachstum von VGCF's zugrunde liegen, sind komplex und auch nicht in jedem Fall verstanden. Es wird von folgenden prinzipiellen Stufen ausgegangen [85]:

- 1.) Diffusion des gasförmigen Kohlenstoff-*Precursors* an die Oberfläche des Partikels
- 2.) Adsorption und Reaktion der adsorbierten Spezies, was zu Kohlenstoffatomen führt
- 3.) Diffusion des Kohlenstoffs durch die Partikel zur Extrusions-Stelle
- 4.) Trennung von Kohlenstoff und Metall, Wachstum von Graphitschichten

Es existieren je nach Katalysator und Substrat zwei Möglichkeiten des Wachstums, einerseits das Wachstum mit dem Metallpartikel an der Spitze des Kohlenstoffröhrchens und zum anderen mit dem Partikel an der Wurzel. Oft finden sich auch elongierte Metallpartikel an der Spitze der Röhren, was durch ein Aufschmelzen des Metalls erklärt wird. Sowohl bei festen als auch bei flüssigen Metallpartikeln kann es vorkommen, dass Metallatome in die Kohlenstoffröhren mit eingebaut werden. Die Summe der Reaktionen behandelt das Übergangsmetall aber als Katalysator:



Die Reaktion wurde in einem Röhrenofen durchgeführt, wie er in untenstehender Grafik dargestellt ist (Abb. 3.26). Der Aufbau erlaubte es, eine programmierte Temperaturrampe zu durchlaufen und über die angeschlossenen Druckgasflaschen

die Atmosphäre im Ofen zu verändern. Es konnten neben Luft somit auch Argon als Inertgas, Wasserstoff als Reduktionsmittel und n-Hexan als Kohlenstoffquelle in den Ofen gegeben werden.

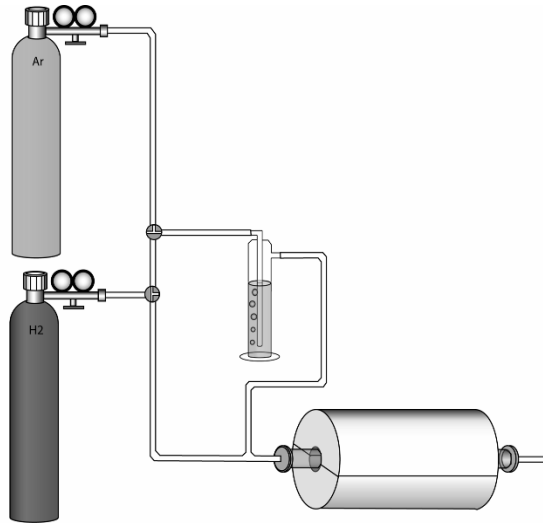


Abb. 3.26 Schematische Darstellung des verwendeten Reaktionsofens
An den Ofen wurden über Dreiwegehähne zwei Druckgasflaschen, Argon (Ar) und Wasserstoff (H₂) angeschlossen, die es ermöglichten, die für die Reaktion notwendige Atmosphäre bereit zu stellen. Das für die CVD benötigte n-Hexan lag in einer Waschflasche vor, durch welche bei Bedarf Argon strömen und den Kohlenwasserstoff so in den Reaktionsbereich transportieren konnte.

Prinzipiell sollte sich die Präparation der Kohlenstoffbürsten aus folgenden Schritten zusammensetzen:

- 1.) Voroxidation des Polymers und Zersetzung des *Precursors* (Luft)
- 2.) Reduktion mit elementarem Wasserstoff (H₂)
- 3.) Carbonisierung des Polymers (Argon)
- 4.) CVD von Kohlenstoff (Argon + n-Hexan)

Mit Eisen(III)nitrat dotierte Fasern, sowohl die des Homopolymers als auch die des Copolymers, konnten auf diese Weise erfolgreich zu Kohlenstoffbürsten umgewandelt werden (Abb. 3.27).

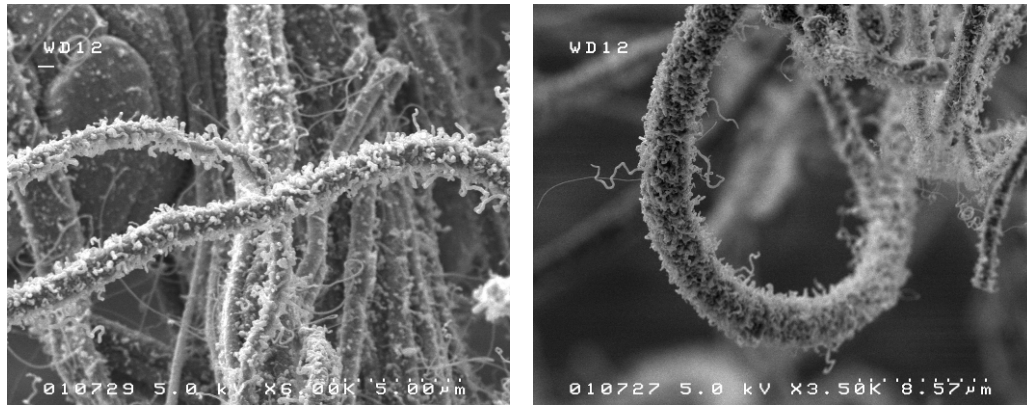


Abb. 3.27 Resultierende Kohlenstoffbürsten bei Verwendung des Homopolymers PAN und dem Eisen(III)nitrat als *Precursor*-Salz

Die ersten Versuche beinhalteten noch eine relativ hohe Polymerkonzentration, weshalb die gezeigten Kernfasern noch extrem dick sind. Dass es aber möglich ist über Eisen(III)nitrat als *Precursor*-Salz Kohlenstoffbürsten herzustellen, ist deutlich zu erkennen. Dies ist insofern nicht selbstverständlich, da hier ein *Precursor* gewählt wurde, der primär zu Fe_2O_3 zerfällt.

Die Ergebnisse zur Charakterisierung dieses recht komplexen Reaktionsablaufs werden im folgenden Abschnitt anhand der Eisen(III)nitrat/P(AN-MA-IA)-Fasern dargelegt. Zunächst wurde auch hier die Verwendung des P(AN-MA-IA) bevorzugt, um die Wechselwirkung zwischen Eisen und Polymer möglichst groß zu gestalten.

3.6.2 Prozesscharakterisierung

Zur Charakterisierung des Reaktionsablaufs wurde die Präparation der Bürsten nach jedem grundlegenden Schritt untersucht. Es wurden verschiedene Ansätze durchgeführt, die bei einem bestimmten Schritt beendet wurden. So wurden für jede Stufe gesondert Fasern präpariert, die so einen Überblick über die ablaufenden Vorgänge wiedergeben:

- a) unbehandelt
- b) Stabilisierung, Voroxidation des Polymers und Zersetzung des *Precursors*
- c) Reduktion der Eisenoxid-Partikel
- d) Carbonisierung der Faser
- e) CVD von Kohlenstoff an den Partikeln

Zunächst sollen die morphologischen Unterschiede während der Präparationsroute dargelegt werden, dann die chemischen und magnetischen Veränderungen.

Elektronenmikroskopie

Betrachtet man die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Fasern, so lassen sich bereits einige interessante Beobachtungen machen. Bei den unbehandelten Fasermatten („Stufe a“, Abb. 3.28) erkennt man, dass sich sehr homogene Systeme ausgebildet haben, auch der Einfluss des Salzes auf den Faserdurchmesser ist gering. Beim reinen Polymer traten allerdings recht häufig *Beads* auf, was in Übereinstimmung mit der Theorie durch die Zugabe des Salzes vermindert wurde.

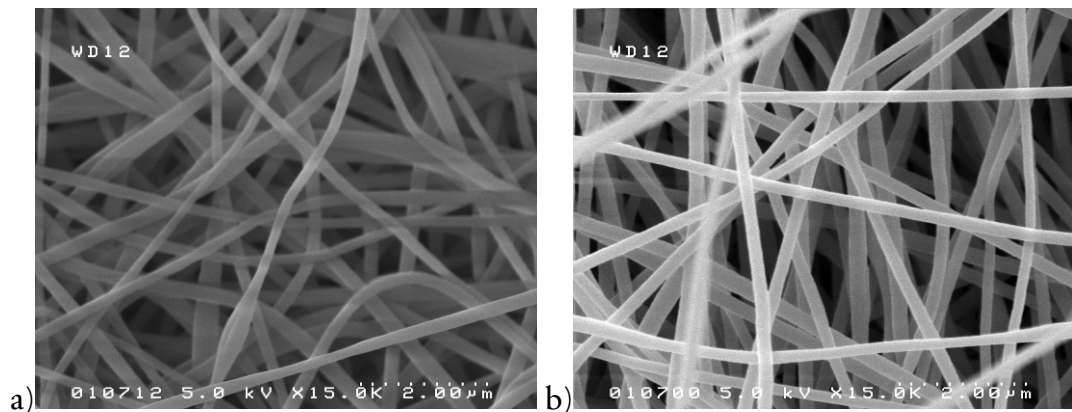


Abb. 3.28 SEM-Aufnahmen der unbehandelten Fasern, „Stufe a“
a) 10 % P(AN-MA-IA) aus DMF
b)) 10 % P(AN-MA-IA), 3,3 % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ aus DMF

Bei den voroxidierten Fasern („Stufe b“, Abb. 3.29) erkennt man nun aber deutliche Unterschiede. So zeigt das undotierte P(AN-MA-IA) relativ inhomogene Faserdurchmesser, während das eisenhaltige System nahezu unverändert bleibt und immer noch glatte homogene Fasermatten vorliegen. Auch nach der Reduktion mittels elementaren Wasserstoffs änderte sich an der Fasergestalt nichts. Wie bereits gezeigt wurde, resultierten innerhalb der Faser sehr kleine eisenhaltige Partikel, die in der Faser verhältnismäßig weitläufig verteilt vorlagen.

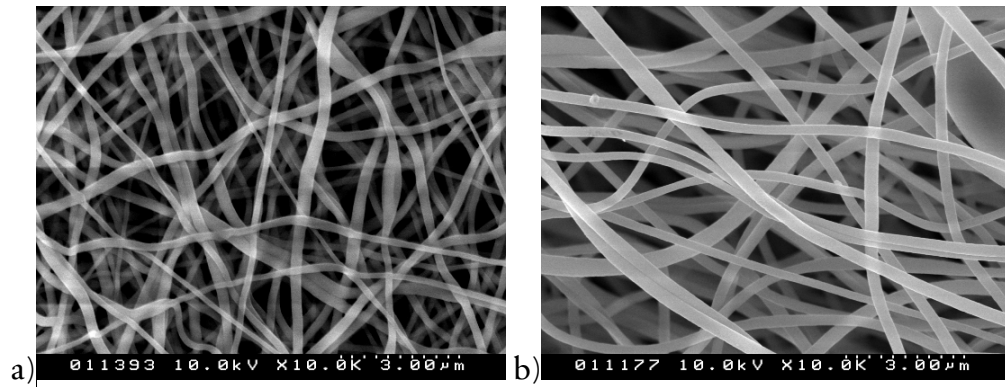


Abb. 3.29 SEM-Aufnahmen der „Stufe b“
(stabilisierte/voroxidierte Fasern)
a) 10 % P(AN-MA-IA) aus DMF
b) 10 % P(AN-MA-IA), 3,3 % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ aus DMF

Während der Carbonisierung bilden sich allerdings relativ große Kristalle der Eisenkomponente (Abb. 3.30).

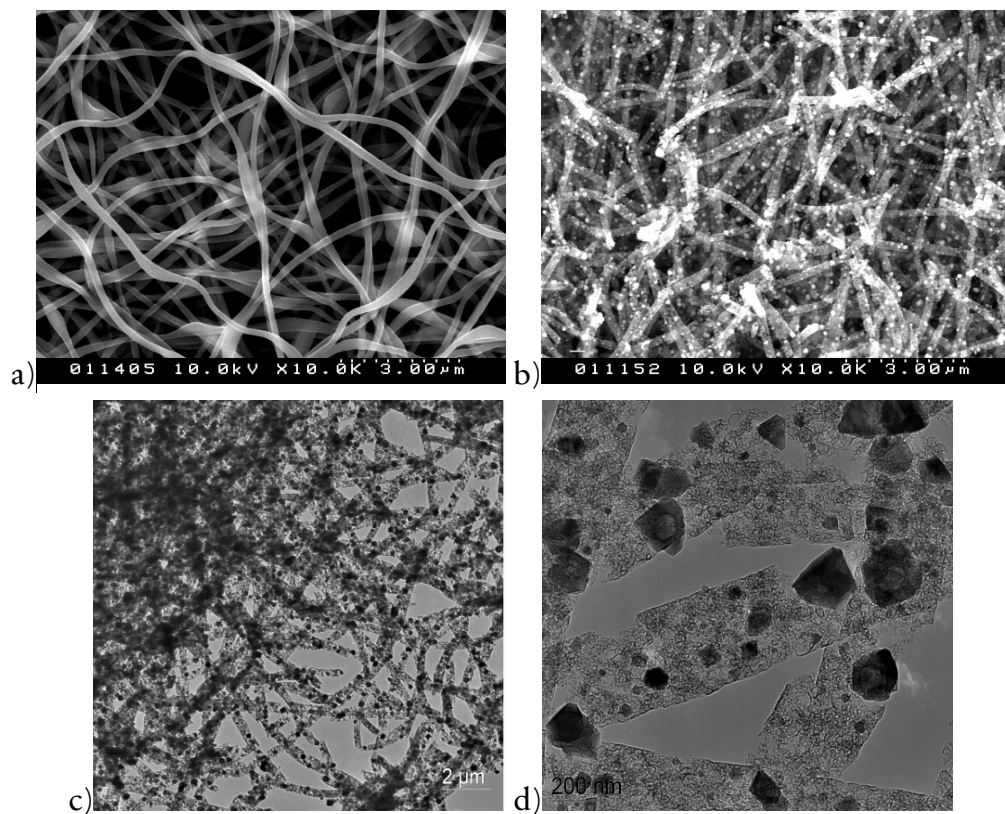


Abb. 3.30 SEM- und TEM-Aufnahmen der „Stufe d“
(carbonisierte Fasern)
a) 10 % P(AN-MA-IA) aus DMF
b, c, d) 10 % P(AN-MA-IA), 3,3 % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ aus DMF

Selbst im SEM-Bild können die Partikel als helle Punkte erkannt werden. Die TEM-Aufnahmen zeigen deutlich, dass die Partikel kristalliner Natur waren, deren Größe stark variierte. Die zuvor gebildeten Nanopartikel wachen also während der Carbonisierung stark an. Auffällig ist auch, dass die Kohlenstoffdomänen erneut versprödeten. Die undotierten Fasern zeigten nach wie vor eine eher wellige Morphologie und ein weniger brüchiges Verhalten als die dotierten Systeme.

Der entscheidende Präparationsschritt war letztlich die Gasphasenabscheidung des Kohlenstoffs. Bei den Fasermatten ohne Eisen zeigte sich eine veränderte Topologie, so resultierte eine feine Strukturierung der Faseroberflächen, was auf die Abscheidung einer Kohlenstoffschicht hindeutete (Abb. 3.31 a).

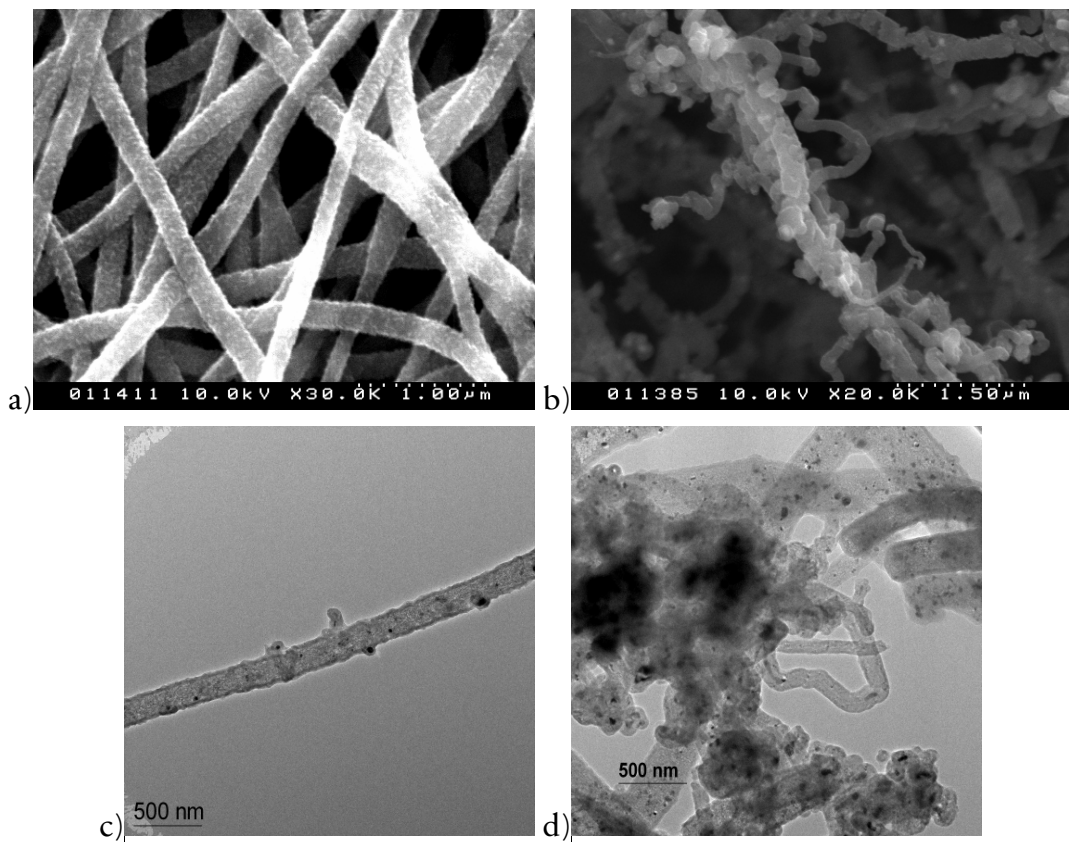


Abb. 3.31 SEM- und TEM-Aufnahmen der „Stufe e“
(Fasern nach der CVD)
a) 10 % P(AN-MA-IA) aus DMF
b, c, d) 10 % P(AN-MA-IA), 3,3 % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ aus DMF

Zunächst fiel auf, dass in weiten Teilen der Fasermatte Kohlenstofffilamente gewachsen waren. Allerdings variierten diese stark in ihrer Länge und auch im Durchmesser (Abb. 3.31 b). Einige Bereiche der Fasermatte wiesen überhaupt keine

seitlichen Filamente auf, einige lediglich sehr kleine Erhebungen (Abb. 3.31 c). Es zeigte sich aber erneut eine Veränderung der eisenhaltigen Kristalle. Wie in den TEM-Aufnahmen deutlich wird, verkleinerten sich diese nämlich wieder. Während nach der Carbonisierung Partikel mit Abmessungen über 150 nm häufig zu finden waren, ergaben sich nach der CVD reproduzierbar deutlich kleinere Partikel um die 80 nm. In Abb. 3.31 c kann man außerdem eine Schicht an dichterem Material auf der Faser erkennen, welche sich wie eine Schale um den Kohlenstoffkern legt. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich eine dünne Graphitschicht abgeschieden hat.

Raman-Streuung

Um die chemischen Veränderungen bezüglich des Polymers während der Präparation zu untersuchen, wurden die einzelnen Schritte mittels Raman-Streuung untersucht und untereinander verglichen. Eine Übersicht ist in Abb. 3.32 dargestellt.

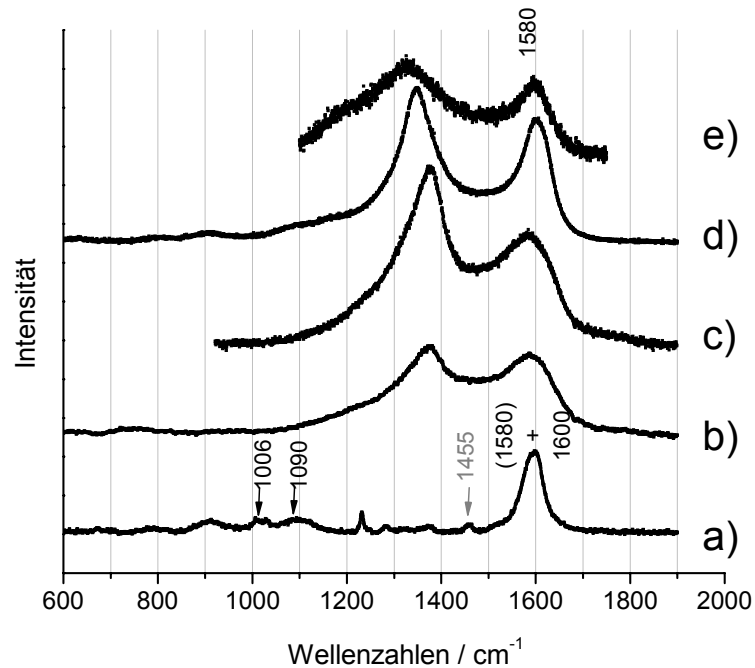


Abb. 3.32 Raman-Spektren der verschiedenen Präparationsstufen
a) unbehandelt, b) stabilisiert/voroxidiert, c) reduziert,
d) carbonisiert, e) CVD

Schon bei der Analyse der unbehandelten Fasern (a) fällt ein ungewöhnliches Signal auf. Die Bande bei 1595 cm^{-1} entspricht nicht den Spektren des Polyacrylnitrils. Sie deutet vielmehr auf eine bereits zyklisierte Struktur hin [86], da die Streckschwingungen im konjugierten Ringsystem zwei Banden in diesem Bereich liefern, 1600 und 1580 cm^{-1} für $-(\text{C}=\text{C})-$ bzw. $-(\text{C}=\text{N})-$. Auch die

Deformationsschwingungen in der Ebene der C-H-Gruppen (1000 bzw. 1080 cm^{-1}) können ausgemacht werden. Eine für PAN selbst typische Bande liegt bei 1455 cm^{-1} . Es scheint also bereits im Vorfeld zu einer Zyklisierung der Nitrilgruppen zu kommen. Ein solches Verhalten wurde schon Silber und Kupfer beobachtet, wobei angenommen wird, dass das Metall die Nitrilgruppen aktiviert und dieses unter Belichtung zur Leiterstruktur übergang [86, 87]. Möglicherweise kann man die gefundenen Spektren also durch eine katalytische Ringschlussreaktion durch die Eisenionen in der Faser erklären. Das Signal bei 1455 cm^{-1} zeigt aber auch, dass die Reaktion noch nicht vollständig abgelaufen sein kann.

Nach der Voroxidation wird eine weitere breite Bande bei 1380 cm^{-1} sichtbar, die im weiteren Verlauf der Reaktion noch weiter anwächst. Liegt Kohlenstoff vor, kann man diese Bande zuordnen. Es handelt sich um die sogenannte D-Mode des Kohlenstoffs. Diese Bande wird oft „amorphem“ Kohlenstoff zugeschrieben und dazu verwendet, das Verhältnis von graphithaltigen Strukturen zu amorphem Kohlenstoff zu bestimmen. Das ist allerdings nicht korrekt, da beide Banden von graphitartigen Strukturen herrühren. Die D-Bande kommt durch ein Doppelresonanz-Phänomen zu Stande, wobei auch eine elektronische Anregung beteiligt ist. Lediglich der sehr weitreichende Ordnungsgrad lässt eine D-Bande bei reinen Graphitproben verschwinden [88, 89]. Man kann diese Bande nun vielmehr als Indiz dafür betrachten, dass sich bereits ausgedehntere aromatische Systeme gebildet haben, bei denen eine solche Doppelresonanz-Bande auftreten kann. Des Weiteren verschiebt sich die Bande bei 1600 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen. Während der Reduktion ändert sich am Gesamtbild des Spektrums nichts, lediglich die besagte Bande der D-Mode wird etwas schmaler und intensiver und die Bande bei 1580 cm^{-1} entspricht inzwischen der für Graphitdomänen bekannten G-Bande. Während der Carbonisierung steigt die Intensität der G-Bande etwas an, während die Lage der D-Bande deutlich zu kleineren Wellenzahlen verschoben wird.

Das Spektrum der Probe nach der CVD ist sehr schwach, die beiden Hauptbanden sind stark verrauscht. Bei genauerer Untersuchung der G-Bande lässt sich aber eine Schulter bei 1610 cm^{-1} erahnen, die auf die aufgewachsenen Kohlenstofffilamente zurück zu führen ist (Abb. 3.33).

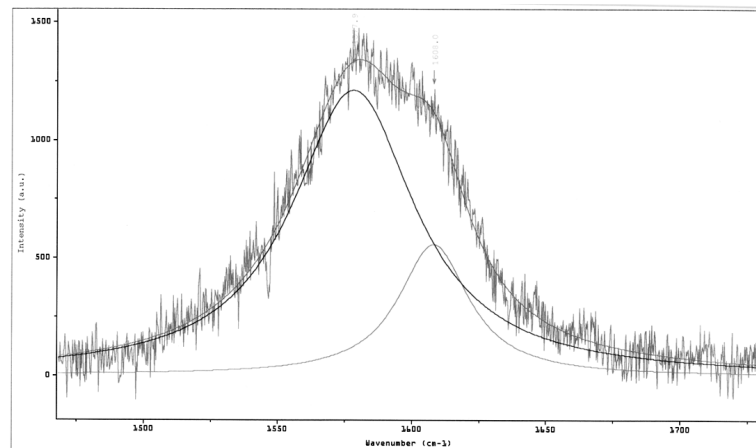


Abb. 3.33 Raman-Spektrum der Kohlenstoffbürsten (vergrößerte Darstellung), die Schulter im Bereich von 1610 cm^{-1} könnte von aufgewachsenen Kohlenstoffröhrchen stammen.

Die Raman-Spektroskopie konnte Einblick in die Vorgänge bezüglich des Polymers geben. So zeigten sich bereits bei der unbehandelten Probe konjugierte Ringe, welche bei der Voroxidation zu größeren aromatischen Systemen ausgedehnt wurden. Im weiteren Verlauf konnten die für Kohlenstoff typischen D- und G-Bande ausgemacht werden, die Intensität der G-Bande nimmt relativ gesehen zu. Die Schulter, welche sich an der G-Bande während der CVD ausgebildet hat, könnte auf die gewachsenen Kohlenstoffröhrchen zurückzuführen sein.

Röntgendiffraktometrie

Um die Vorgänge bezüglich einer Veränderung der Eisenkomponente verstehen zu können, wurden Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt. In Abschnitt 3.5.3 wurde gezeigt, dass das Eisen einen strukturellen Einfluss auf das Polymer nimmt (zusätzlicher Reflex bei $2\theta = 13,0^\circ$, Cu $K\alpha$). Bemerkenswerterweise verschwindet genau dieses Signal, sobald die Voroxidation durchgeführt wird (Abb. 3.34).

Die zunächst gebildete Überstruktur wird also aufgebrochen. Parallel hierzu bilden sich die anellierten Aromaten, wobei man davon ausgehen kann, dass sauerstoffhaltige Gruppen und ein Teil des Stickstoffs abgespalten werden. Die Koordination der resultierenden Verbindungen am Eisen und die damit verbundene Überstruktur verändern sich hierdurch ausschlaggebend. Weiterhin erkennt man, dass der Polymerreflex schmäler wird, was auf ausgedehntere Kristallite durch eine einsetzende Rekristallisation des Polymers hindeutet. Bei ca. 29° macht sich ein sehr schwacher und breiter Reflex bemerkbar, der in der Literatur für reines Polyacrylnitril bekannt ist [90].

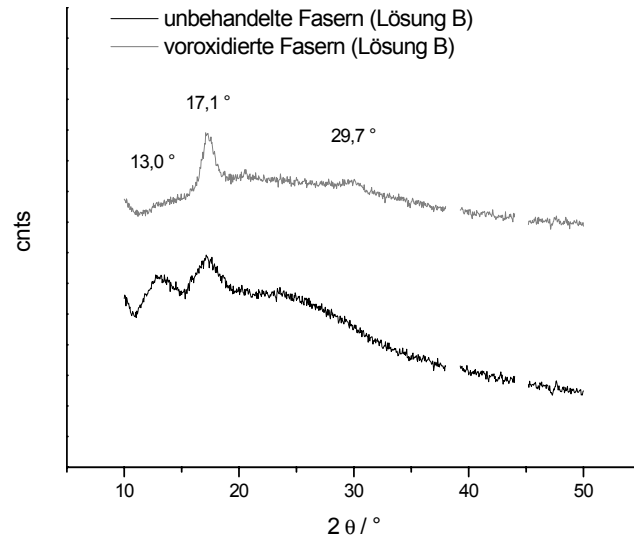


Abb. 3.34 Röntgendiffraktogramme der unbehandelten (schwarz) und voroxidierten (grau) Fasern (Lösung B: 10 % P(AN-MA-IA), 3,3 % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$)

Wie in den TEM-Aufnahmen deutlich zu sehen war, wachsen während der Carbonisierung größere Kristallite der Eisenkomponente. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt einige sehr ausgeprägte Reflexe (Abb. 3.35).

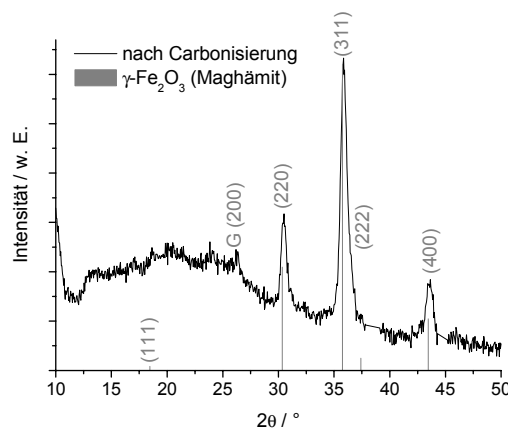


Abb. 3.35 Röntgendiffraktogramm der mit Eisen dotierten Kohlenstofffasern, die Lage und relativen Intensitäten der Reflexe entsprechen denen des Maghämits ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Der Reflex bei $26,2^\circ$ könnte von graphithaltigen Strukturen stammen.

Das Beugungsmuster lässt sich $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, dem Maghämīt, zuordnen. Der strukturell sehr verwandte Magnetit (Fe_3O_4) liefert ein ähnliches Diffraktogramm, die Lage der

Reflexe deutet aber eher auf Maghämmit hin. Dass sich diese Modifikation des Eisen(III)oxids ausgebildet hat, scheint zunächst ungewöhnlich, da sich die stabile Modifikation Hämatit bilden würde. Es ist aber bereits bekannt, dass das Eisen(III)nitrat vornehmlich zur γ -Modifikation zerfällt [91, 92]. Weiterhin ist zu beachten, dass sich beim Zerfall des Nitrats sehr kleine Oxidpartikel bilden, welche dann durch den Wasserstoff partiell reduziert werden. Das resultierende Eisen(II, III)oxid (Fe_3O_4) wird während der Carbonisierung durch freigesetzte Sauerstoffverbindungen wieder oxidiert und die Verbindung geht erneut in die strukturell verwandte Eisen(III)oxid-Modifikation, den Maghämmit über. Denkbar ist außerdem, dass die Polymere als Liganden bereits zu Beginn Einfluss nehmen. So ist bekannt, dass über die Verwendung von *Precursor*-Salzen mit organischen Liganden statt des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ die γ -Modifikation gebildet wird. Da es bereits im Vorfeld der Oxidation zu ausgeprägten Ligandenaustausch-Reaktionen kommt, könnte der direkte Zerfall zur γ -Modifikation hierdurch unterstützt werden.

Es bleibt auf jeden Fall festzuhalten, dass nach der Carbonisierung Eisenoxid-Partikel vorliegen. Bislang wurde davon ausgegangen, dass Partikel aus elementarem Metall erforderlich sind, um Kohlenstofffilamente aufwachsen zu lassen. Das gefundene Beugungsbild vor und die gezeigten elektronenmikroskopischen Aufnahmen nach der CVD widerlegen dies. Die Reflexe des Maghämmit verschwinden aber während der CVD von Kohlenstoff und ein Signal bei 45° tritt in Erscheinung (Abb. 3.36).

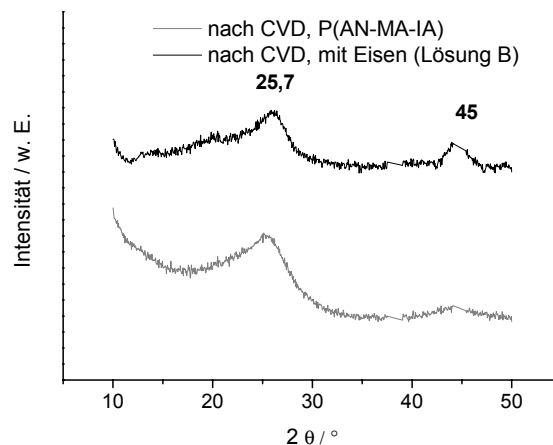


Abb. 3.36 Röntgendiffraktogramme der Fasern nach der CVD von Kohlenstoff; bei 45° tritt ein Reflex in Erscheinung, welcher dem (110)-Reflex des elementaren Eisens entsprechen könnte. (Der Reflex wurde größtenteils vom Beugungsbild des Aluminium-Trägers überlagert, diese Aluminium-Reflexe wurden herausgelöscht.)

In diesem Bereich findet sich der (110)-Reflex von elementarem Eisen. Der große Reflex bei $25,7^\circ$ entspricht dem (200)-Signal von Graphit. Das kleine Signal in der undotierten Probe kann von graphithaltigen Strukturen stammen, der Unterschied zur eisenhaltigen Probe ist deutlich zu erkennen.

Die Route beinhaltet demnach die Präparation von Maghämmit-Partikeln durch Zersetzung und möglicherweise eine teilweise Reduktion mit Wasserstoff und Reoxidation. Während der Gasphasenabscheidung werden diese Maghämmit-Partikel durch Reaktion mit dem Kohlenwasserstoff oder dessen Pyrolyseprodukten zum elementaren Eisen reduziert. Dieses ermöglicht dann das Wachstum von VGCF's nach dem bekanntem Schema. Aufgrund der stattfindenden Reduktion der Oxide zum Metall könnte auch die Formänderung der Partikel von „kantig“ zu „sphärisch“ erklärt werden. Die Verkleinerung der Partikel während der CVD konnte nicht aufgeklärt werden, möglicherweise werden aber Teile des Eisens in den sich ausbildenden Kohlenstoffstrukturen atomar verteilt.

Magnetometrische Messungen

Für zwei Präparationsschritte wurden zudem SQUID-Messungen (SQUID = *superconducting quantum interference device*) durchgeführt, um das magnetische Verhalten der Fasern zu analysieren. Die vermessenen Fasern waren zum einen solche der „Stufe c“, nach der Reduktion der gebildeten Eisenpartikel, und zum anderen die der letzten Stufe, nach der CVD des Kohlenstoffs. Die Magnetisierungskurven im externen Feld bei unterschiedlichen Temperaturen erlauben es, das magnetische Verhalten eines Materials einzuordnen.

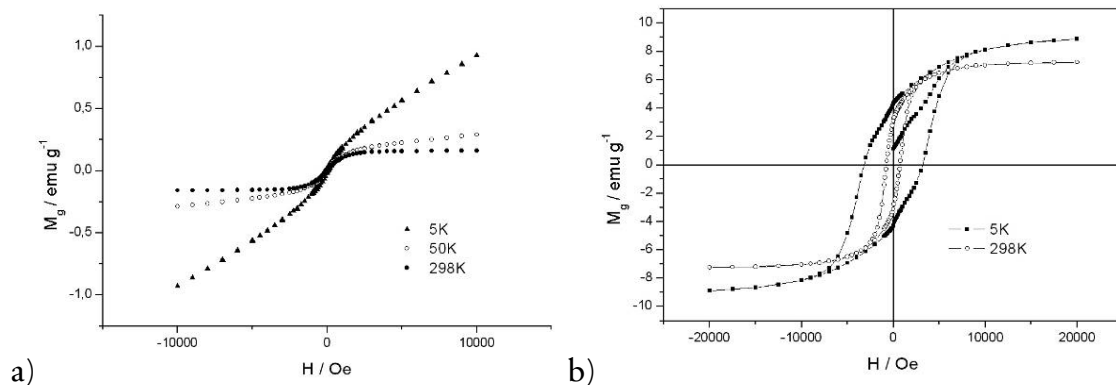


Abb. 3.37 Magnetometrische Messungen mittels SQUID
a) nach Entwicklung und Reduktion des Eisennitrats
superparamagnetisches Verhalten
b) nach Carbonisierung und CVD von Kohlenstoff
ferromagnetisches Verhalten

Das Messergebnis für die Probe direkt nach Entwicklung der Eisennanopartikel zeigt die typische Kurvenform für superparamagnetisches Verhalten. Die verbleibende, sehr schwache Hysterese ist kaum zu erkennen. Die Koerzitivfeldstärke beträgt etwa 70 Oe und variiert nicht mit der Temperatur. Dieses Ergebnis spricht für kleinste, in die Fasern eingebettete Partikel. Für die fertigen Kohlenstoffbürsten bietet sich ein vollkommen anderes Bild: Wie deutlich zu erkennen ist, konnte hier eine bei Raumtemperatur um eine Zehnerpotenz größere Koerzitivfeldstärke festgestellt werden, bei 5 K beträgt sie sogar über 3200 Oe. Die Kohlenstoffnanobürsten verhalten sich also eindeutig ferromagnetisch, ein Ergebnis, das sich mit den durch Elektronenmikroskopie beobachteten großen Partikeln deckt. Inwieweit das zwischenzeitliche superparamagnetische Verhalten von elementarem Eisen oder den ferrimagnetischen Oxiden Magnetit (Fe_3O_4) oder Maghämmit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) bestimmt wird, konnte nicht sicher bestimmt werden. Das ferromagnetische Verhalten nach der CVD ist auf das elementare Eisen zurückzuführen, da im Diffraktogramm keine Hinweise auf oxidische Strukturen zu finden waren. Die Tatsache, dass sich während der Präparation zwischenzeitlich superparamagnetische Fasern ergaben, eröffnet möglicherweise weitere Anwendungsfelder funktionaler Materialien z. B. im Bereich der Sensorik. Das magnetische Verhalten der Kohlenstoffnanobürsten lässt sich weiterhin sehr gut ausnutzen, um die Fasermatten mittels Magneten zu manipulieren, was bei der Handhabung in flüssigen Medien von großem Vorteil sein kann.

Die Präparation der Kohlenstoffbürsten war erfolgreich. So konnten durch Verwendung von Eisennitrat als *Precursor* die Probleme des Acetylacetonats umgangen und eine weitere Route zu Kohlenstofffilamenten über oxidische Maghämmit-Partikel in den Fasern entwickelt werden. Allerdings zeigten die Fasermatten erneut sprödes Verhalten. Die Fasern wiesen schon nach der Carbonisierung in elektronenmikroskopischen Untersuchungen ein eher brüchiges Erscheinungsbild auf: Sie bestanden aus größeren kompakten Bereichen, welche durch regelrechte Furchen begrenzt wurden. Stellenweise fanden sich auch Strukturen, welche an die komplett zerfallenen Strukturen erinnerten, die bei der Verwendung von P(AN-MA-IA) und Fe(acac)_3 entstanden waren.

Dies legte den Verdacht nahe, dass die Verwendung des Copolymers einen eher negativen Einfluss auf die Präparation von flexiblen Kohlenstoffbürsten nahm. Um dies zu überprüfen, wurde untersucht, ob die Verwendung des Homopolymers eventuell besser zum Ziel führen könnte.

3.6.3 Verwendung des Homopolymers

Die Präparationsroute für Kohlenstoffnanobürsten aus PAN-Homopolymer und Eisen(III)nitrat verlief grundsätzlich über dieselbe Methode wie bei der Verwendung des Copolymers, und es konnten ebenfalls Kohlenstoffnanobürsten hergestellt werden. Tatsächlich ergaben sich aber mechanisch viel stabilere Fasermatten als beim Copolymer. Die Gasphasenabscheidung zu Kohlebürsten lieferte zudem deutlich bessere Ergebnisse als zuvor mit dem P(AN-MA-IA): Die Dichte der Kohlenstofffilamente auf den Fasern war größer und konnte sehr gut über die Konzentration des *Precursors* variiert werden. Es fanden sich zwar auch hier Bereiche, vor allem im Innern der Fasermatte, die weniger bzw. kürzere seitliche Filamente aufwiesen als direkt an der Oberfläche der Matte, im Allgemeinen verlief das Wachstum von Kohlenstoff-Filamenten aber deutlich besser als beim Copolymer.

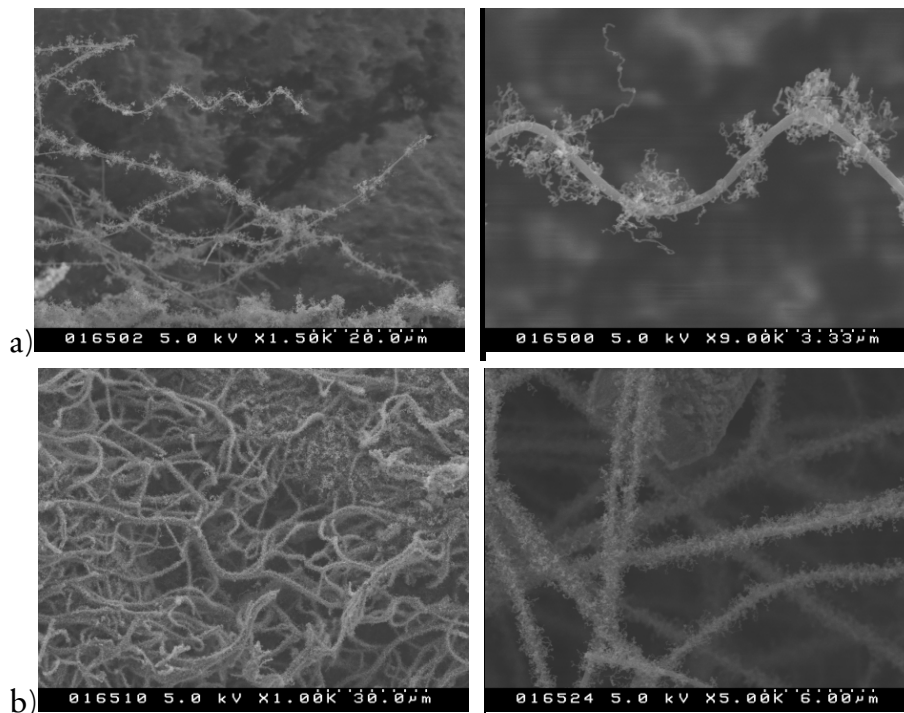


Abb. 3.38 SEM-Aufnahmen von Kohlenstoff-Nanobürsten bei Verwendung des Homopolymers mit Eisen(III)nitrat, die Dichte der VGCF's an der Faser korreliert mit der Konzentration des *Precursors*
a) 10 % PAN, 1,6 % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ / DMF ; 15 Minuten CVD
b) 10 % PAN, 3,3 % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ / DMF ; 15 Minuten CVD

TEM-Aufnahmen der resultierenden Bürsten konnten zeigen, dass ein Wachstum der Filamente mit den Eisenpartikeln in der Spitze abläuft. Außerdem sind verschiedene Typen an Röhren gebildet worden, welche sich aber innerhalb eines Filaments

durchaus abwechseln können (Abb. 3.39). Zum einen bilden sich vereinzelt geradlinig gewachsene Röhren, deren Durchmesser jeweils nahezu konstant bleibt. Relativ zu anderen Röhrenchen bestehen aber deutliche Unterschiede, wie es anhand der drei geraden Röhrenchen in Abb. 3.39 b gezeigt wird. Die zweite Art an Röhrenchen zeigt eine Tendenz zum kurvenartigen Verlauf und weist bezüglich der Durchmesser Schwankungen auf.

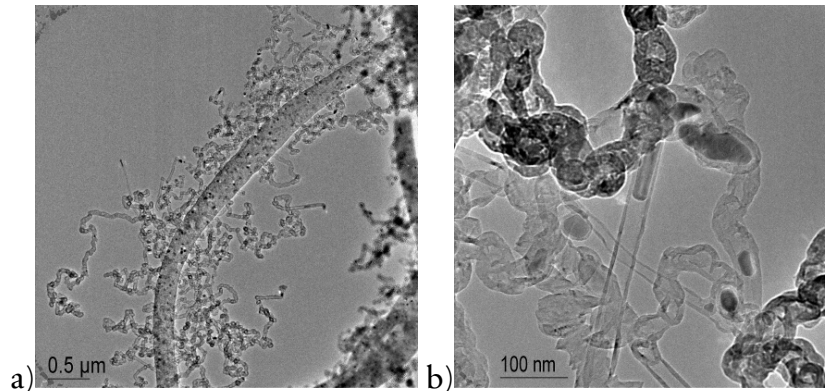


Abb. 3.39 TEM-Aufnahmen von Kohlenstoffbürsten mit höherem Eisenanteil (Ausgangslösung: 10 % PAN, 5 % Eisen(III)nitrat)
a) Übersichtsaufnahme einer Bürste
b) Großaufnahme: verschiedenen Morphologien der VGCF's, die Eisenpartikel befinden sich an der Spitze der Röhren und sind elongiert

Für die Anwendung der Kohlenstoffstrukturen ist die Oberfläche des Materials ein sehr wichtiger Parameter, da die Reaktanden in Brennstoffzellen an der Grenzfläche zwischen Gas, Elektrolyt und Elektrode reagieren. Je größer diese Grenzfläche ist, desto effektiver wird auch eine Brennstoffzelle arbeiten. Dies war der Grund, dass strukturierte Fasern, die Kohlenstoff-Bürsten, als Zielstruktur gewählt wurden. Die Analyse der spezifischen Oberfläche mittels BET-Adsorption lieferte für die Kohlenstoffbürsten tatsächlich sehr große Werte. Die Oberfläche vergrößerte sich im Vergleich zur unbehandelten Faser ($\text{PAN/Fe(NO}_3)_3$) um mehr als das Doppelte: Während die unbehandelte Fasermatte eine spezifische Oberfläche von $71,54 \text{ m}^2/\text{g}$ aufwies, ergaben sich bei den Kohlenstoffbürsten BET-Oberflächen von $160,36 \text{ m}^2/\text{g}$. Der Ansatz, über eine zusätzliche hierarchische Strukturierung durch aufgebrachte Kohlenstofffilamente eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche des Materials zu erreichen, war also erfolgreich. Diese sehr große Oberfläche sollte in der Anwendung als Gasdiffusionsschicht von Brennstoffzellen eine sehr gute Effizienz ermöglichen.

3.6.4 Mechanische und elektrische Eigenschaften der Fasermatten

In Kooperation mit der SAATI Group (Appiano Gentile, Italien) wurden die mechanischen Eigenschaften sowie die elektrischen Eigenschaften der Vliese aus Kohlenstoffnanobürsten charakterisiert. In Hinblick auf die Verwendung in Brennstoffzellen spielen beide eine große Rolle. Will man die Fasern tatsächlich als Gas-Diffusionsschicht (GDL) verwenden, muss eine gewisse reversible Stauchung der Matte möglich sein. Als Richtwert wurde eine Stauchung von mindestens 30 % bei 0,75 MPa angegeben, die Leitfähigkeit sollte naturgemäß möglichst hoch sein.

Es wurden zwei unterschiedlich dicke Proben aus einer Lösung von 10 % PAN und 5 % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ versponnen und der beschriebenen Methode präpariert. Diese wurden in einem Messaufbau vermessen, der sowohl die Dicke der Probe, also die Stauchung, unter Kompressionsbelastung als auch den spezifischen Widerstand durch das Vlies unter Belastung messen konnte. Die jeweiligen Ergebnisse sind in Abb. 3.40 dargestellt.

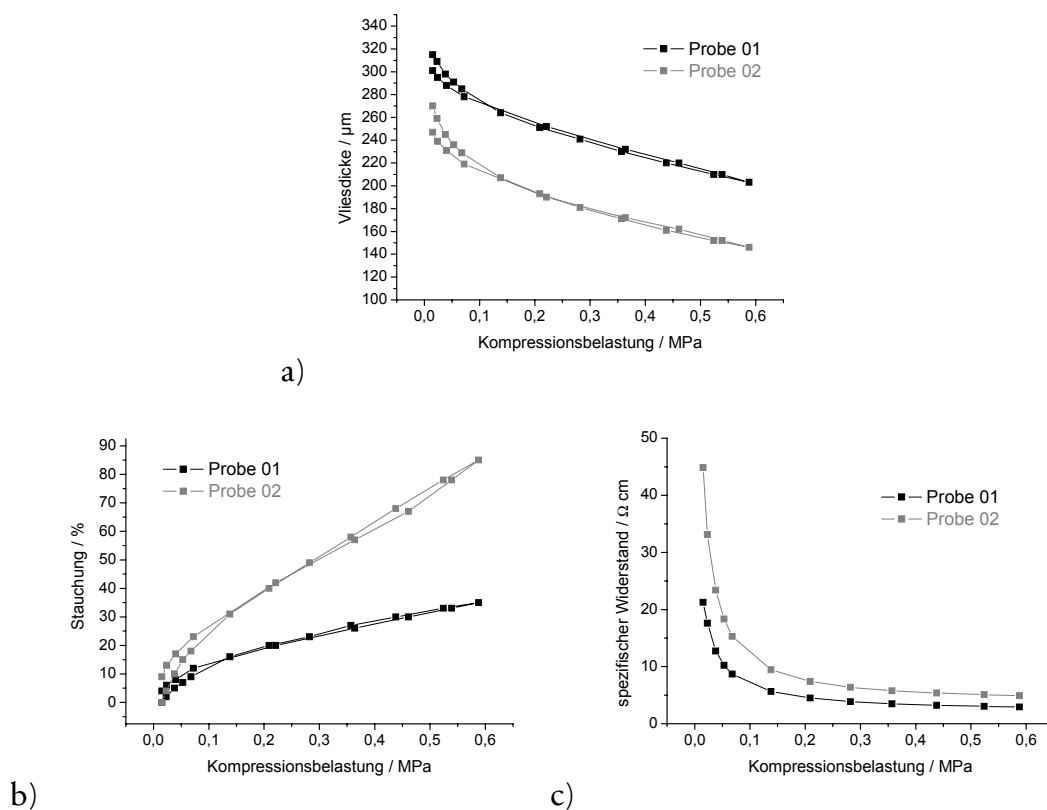


Abb. 3.40 Mechanische und elektrische Charakterisierung zweier unterschiedlich dicker Matten aus Kohlenstoffnanobürsten (*Stress-Strain-Verhalten*)

- a) Vliesdicke gegen Kompressionsbelastung (*stress*)
- b) Stauchung (*strain*) gegen Kompressionsbelastung (*stress*)
- c) spezifischer Widerstand durch das Vlies gegen Kompressionsbelastung

Es ist erkennbar, dass das mechanische Verhalten stark von der Vliesdicke abhängt. So zeigt die relativ dünnere Probe ein sehr gutes Verhalten (ca. 70 % Stauchung bei 0,5 MPa), während das relativ dicke Vlies weniger komprimierbar ist (ca. 30 % bei 0,5 MPa). Die Proben weisen somit viel bessere oder vergleichbare Werte auf als kommerzielle Vergleichsproben aus Kohlenstoffgewebe oder Kohlenstoff-Papier. Die Reversibilität der Stauchung ist ebenfalls durchaus bemerkenswert. Zwar zeigt sich, dass die Stauchung nicht vollständig reversibel verläuft, was höchstwahrscheinlich auf Faserbruch zurück zu führen ist. Das Gesamtverhalten der Vliese kann aber als elastisch beschrieben werden.

Außerdem ist der Verlauf der Kurven sehr aussagekräftig. So zeigt sich bei kleinen Belastungen zunächst eine recht starke Stauchung der Vliese, die Kurve flacht dann ab ungefähr 0,15 MPa ab und nimmt nun einen nahezu linearen Verlauf an. Entlastet man das Vlies wieder, so verläuft die Kurve exakt entlang der „Aufwärts-Kurve“ bis 0,15 MPa, genau dem Wert, wo zuvor das lineare Verhalten eingesetzt hatte. Hieraus lässt sich folgern, dass zunächst eine Stauchung der Matte durch relatives Verschieben von Fasern bzw. Faserbruch entlang der Stauchungsrichtung zustande kommt, welche nicht mehr vollständig reversibel sein kann. Schließlich wird eine Ordnung in der Matte erreicht, die durch Fasern gebildet wird, deren Vorzugsachse entlang der Hauptachsen des Vlieses ausgerichtet sind. Die Anzahl an Kontakten zwischen verschiedenen Fasern ist hier schon annähernd maximal. Eine weitere Belastung führt somit lediglich zum Verbiegen der Fasern, was in der Gesamtheit zu einem elastischen Verhalten führt. Gestützt wird diese Vorstellung durch die Messung des spezifischen Widerstands. Diese zeigt, dass die Leitfähigkeit nur bis zu einer bestimmten Belastung stark zunimmt und dann nur noch leicht ansteigt. Diese Belastung entspricht dem Wert, ab dem das mechanische Verhalten der Matte elastisch wird, also schon nahezu alle möglichen Kontakte der Fasern untereinander bestehen. Interessant ist weiterhin, dass dieses Verhalten für die Vergleichsmaterialien nicht besteht. Hier wird meist eine Verschlechterung des Leitwerts unter mechanischer Belastung festgestellt. Die Leitfähigkeit der Kohlenstoffnanobürsten ist sicherlich nicht optimal. Herkömmliche GDL zeigen deutlich höhere Leitfähigkeiten, aber dennoch kann man die Fasermatten als gute elektrische Leiter betrachten.

Diese Ergebnisse bestätigen noch einmal die qualitative Bewertung der Faservliese nach der Pyrolyse als verhältnismäßig flexible Materialien. Bezüglich des mechanischen Verhaltens sind die Faservliese also mehr als geeignet, für weitere Untersuchungen sollte man aber nicht zu dicke Faservliese verwenden. Die elektrische Leitfähigkeit resultiert vornehmlich aus einer dünnen abgeschiedenen Graphitschicht an der Oberfläche der Fasern, eine Optimierung der Leitfähigkeit im Innern der Faser, z. B. durch eine weitere Dotierung mit Iod, könnte die elektrischen Eigenschaften der Faservliese weiter verbessern.

3.6.5 Definiert abgeschiedene Kohlenstoffbürsten

Die Methode des Hochpräzisions-Elektrospinnens (HIPE) wurde bereits in der Einführung (Abschnitt 2.2.5) kurz erwähnt. Es werden, statt der üblichen Abstände zwischen zehn und zwanzig Zentimeter, Distanzen weniger Millimeter oder darunter verwendet. Die folgenden Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit J. BELARDI erzielt, der sich während seiner Diplomarbeit mit dem Hochpräzisions-Elektrospinnen beschäftigt hat und erstmals eine kontinuierliche Variante hierzu entwickeln konnte [47]. Hierbei wird die Spinnlösung durch eine feine Glaskapillare gedrückt. Die kleine Spinnndistanz von 500 μm aufwärts in Kombination mit einer Computersteuerung, die den Spinnprozess kontrolliert, erlaubt das sehr präzise Abscheiden einer einzelnen Faser.

Eine Kombination elektrisch leitfähiger Strukturen auf der Submikrometerskala und die Kontrolle über deren Position ermöglicht eine Vielzahl an Möglichkeiten. Die wichtigsten liegen sicherlich im Bereich der Mikroelektronik, aber auch in der Mikrofluidik, wo elektrische Spannungen dazu genutzt werden können, kleinste Flüssigkeiten zu manipulieren und somit ein „*Lab on a Chip*“ ermöglichen [93].

Zunächst wurden Versuche durchgeführt, eine mit Eisen(III)nitrat versetzten PAN-Lösung auf sehr kurze Distanz zu verspinnen. Dieses System war im Vergleich zu den einfachen Polymerlösungen relativ komplex, da die verhältnismäßig hohe Leitfähigkeit der Lösung stark in Betracht gezogen werden musste. Auch fiel auf, dass sich die Lösungseigenschaften beim Verdampfen des Lösemittels stärker änderten als bei reinen Polymerlösungen. Die Lösung trocknete sehr schnell an der Kanülenspitze ein, was das stabile Spinnen erschwerte. Dennoch gelang es schließlich diese Lösung zu verspinnen. Der Spinnprozess musste sofort nachdem sich der Tropfen gebildet hatte, gestartet werden. Die Abstände mussten zunächst sehr klein (ca. 500 μm) gewählt werden, um einen Jet überhaupt initiieren zu können. Hierbei wurden Spannungen von 1,5 bis 2,0 kV verwendet. Sobald sich ein *Jet* ausgebildet hatte, musste diese aber stark abgesenkt werden bzw. die Distanz auf mehrere Millimeter erhöht werden. Wurde nämlich weiter auf eine solch kurze Distanz gesponnen, verblieb dem *Jet* zu wenig Zeit zur Verfestigung und es wurden „nasse“ Fasern abgeschieden. Mit etwas Fingerspitzengefühl gelang es schließlich aber, auch diese komplexe Lösung zu verspinnen.

Die auf Siliziumwafer gesponnenen Muster wurden der zuvor beschriebenen Prozedur unterzogen, um die Einzelfasern zu Kohlenstoffbürsten umzuwandeln. Die mikroskopischen Aufnahmen zeigen einen Ausschnitt des Testmusters vor und nach der Entwicklung zu Kohlenstoffbürsten (Abb. 3.41).

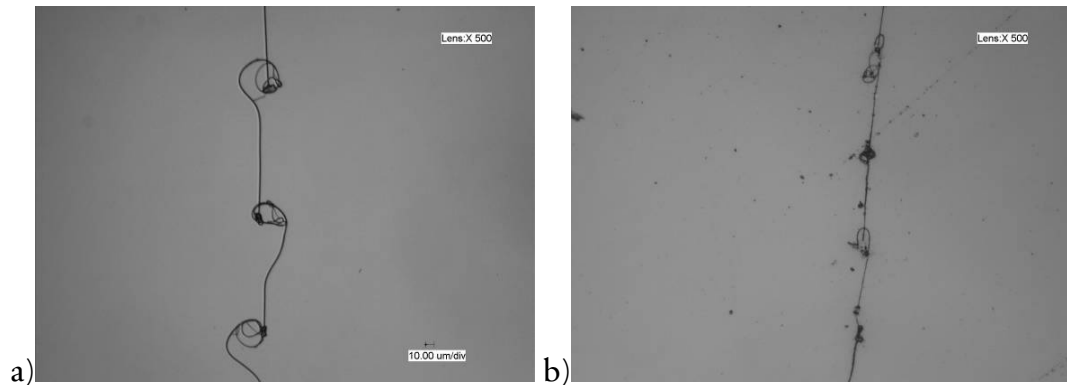


Abb. 3.41 Mikroskopische Aufnahmen einer gesponnenen Einzelfaser, die Vergrößerung ist bei beiden Bildern die selbe (500x)
a) unbehandelte Einzelfaser
b) nach der Reaktion zu Kohlenstoffbürsten

Beim Bild der unbehandelten Faser ist deutlich zu erkennen, dass die Faser nicht linear verläuft, sondern in einigermaßen regelmäßigen Abständen eine Schlaufe durchlaufen hat, was auf die *Buckling*-Instabilität des Strahls zurückzuführen sein dürfte. Diese Schlaufen scheinen zunächst etwas störend, sie wurden während der Pyrolyse allerdings einer so starken Kontraktion unterzogen, dass sie lediglich als kleine Knötchen entlang der Kohlenstofffaser in Erscheinung treten. Die Spurbreite der Faserbahn in Abb. 3.41 b beträgt nach der Reaktion gerade einmal 20 µm. Bemerkenswert ist, dass die Fasern durch die Kontraktion trotz starker Anhaftung am Siliziumsubstrat intakt blieben und nicht zerrissen.

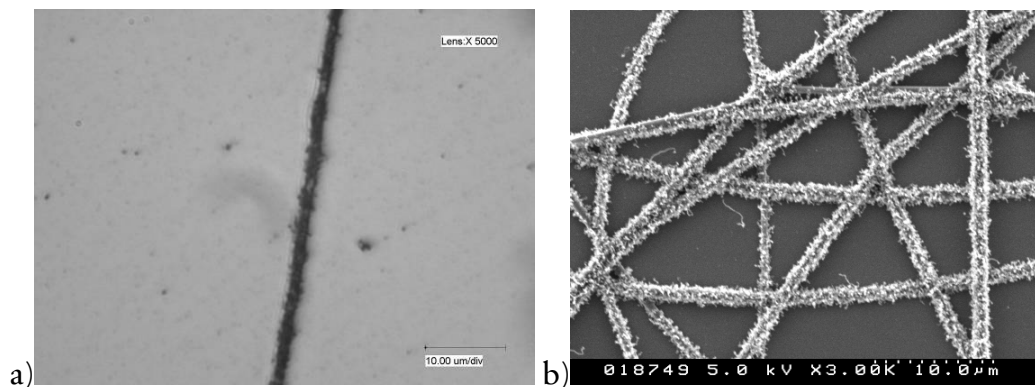


Abb. 3.42 Mittels Elektrosponnen auf sehr kurze Distanz präparierte Kohlenstoffbürsten
a) Mikroskopische Aufnahme einer einzelnen Kohlenstoffbürste
b) SEM-Aufnahme eines HIPE-Vlieses (ohne Bewegung des Substrats)

Schon unter dem optischen Mikroskop lassen sich die unregelmäßigen Strukturen der Bürsten erkennen (Abb. 3.42 a). SEM-Aufnahmen bestätigten sehr deutlich, dass die Fasern komplett mit aufgewachsenen Kohlenstoffröhrchen versehen sind (Abb. 3.42 b).

Über die Verwendung eines Mikromanipulators ist es weiterhin gelungen, eine dieser Einzelfaserbürsten an zwei Stellen zu kontaktieren und eine Abschätzung des elektrischen Widerstands einer einzelnen Faser zu messen (Abb. 3.43).

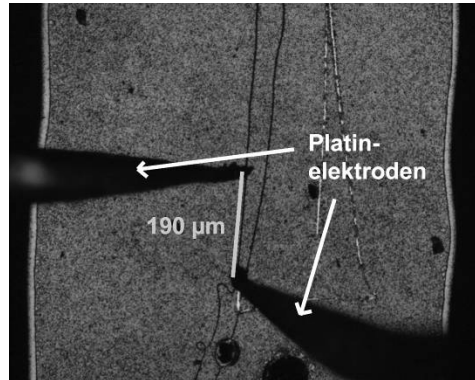


Abb. 3.43 Leitfähigkeitsmessung an einer einzelnen Kohlenstoffbürste
Die Einzelfaser wurde mittels Mikromanipulator mit zwei angespitzten Platindrähten kontaktiert und der elektrische Widerstand mit einem Ohmmeter gemessen

Beim gezeigten Abstand der beiden Platinelektroden von 190 µm betrug der elektrische Widerstand R einer einzelnen Faser lediglich 1,3 kΩ. Der Durchmesser der Kernfasern in dieser Probe lag bei ca. 0,6 µm. Somit konnte der spezifische Leitwert σ abgeschätzt werden, der Kehrwert des spezifischen elektrischen Widerstands ρ :

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} = \frac{R \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d^2}{l} = \frac{1,3 \cdot 10^3 \Omega \cdot \frac{\pi}{4} (0,6 \cdot 10^{-6} \text{ m})^2}{190 \cdot 10^{-6} \text{ m}} = 1,93 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = 5,17 \cdot 10^5 \frac{\text{S}}{\text{m}}$$

ρ : Spezifischer Widerstand, R : elektrischer Widerstand,
 A : Querschnittsfläche, l : Länge, d : Durchmesser, σ : spezifischer Leitwert

Dieser Wert zeigt, dass die gewählte Methode der chemischen Gasphasenabscheidung tatsächlich ein geeigneter Weg zu Strukturen hoher elektrischer Leitfähigkeit ist. Der

Wert Leitwert längs der Faserachse beträgt immerhin ein Fünftel des Leitwerts von Graphit längs der Schichten, der bei $2,6 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$ liegt. Zu berücksichtigen ist zudem, dass im Innern der Faser lediglich eine Tieftemperaturkohle vorliegt, welche nicht effektiv zur Leitfähigkeit der Faser beitragen kann. Die Leitfähigkeit der Kohlenstoffbürsten resultiert hauptsächlich aus einer graphitartigen Schicht an der Oberfläche der Faser. Unter diesem Gesichtspunkt ist dieses Ergebnis als noch besser einzustufen.

3.7 Platinhaltige Kohlenstoffnanofasern

Gerade in Bezug auf eine Verwendung als Gasdiffusionsschicht (GDL) einer Brennstoffzelle bietet sich an, das Konzept auszuweiten, indem man die Kohlenstofffasern direkt mit einem Katalysator ausstattet. Nun wurde untersucht, inwiefern flexible Kohlenstofffasern mit Platin-Partikeln zugänglich sind, und ob es eventuell möglich ist, diese Platin-Partikel sogar für das Wachstum von Kohlenstofffilamenten auf der Faseroberfläche zu nutzen. Dies würde bedeuten, dass man den Katalysator zur Wasserstoffspaltung und die elektronenleitende Schicht in direkten Kontakt bringen könnte, was für die Verwendung in einer Wasserstoffbrennstoffzelle das Optimum darstellt: gut leitende Strukturen sehr großer Oberfläche, die direkt mit dem Katalysator verknüpft sind, gepaart mit hervorragenden Diffusionseigenschaften und einfacher Handhabung, wie sie elektrogenespinnene Nanofaser-Vliese üblicherweise aufweisen.

3.7.1 Entwicklung der *Precursor*-Salze

Für die Präparation von Platin-Partikeln innerhalb von PAN-Fasern wurden zwei verschiedene *Precursor*-Salze untersucht, das Platin(II)acetylacetonat ($\text{Pt}(\text{acac})_2$) und das Platin(II)cyclooctadienyl-dichlorid ($\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$). Beide konnten homogen in einer Lösung aus PAN in DMF gelöst und problemlos versponnen werden. Zunächst wurde eine thermogravimetrische Analyse der PAN/*Precursor*-Fasern unter Wasserstoff-Atmosphäre durchgeführt, um das relevante Temperaturregime für die Reduktion zu bestimmen (Abb. 3.44).

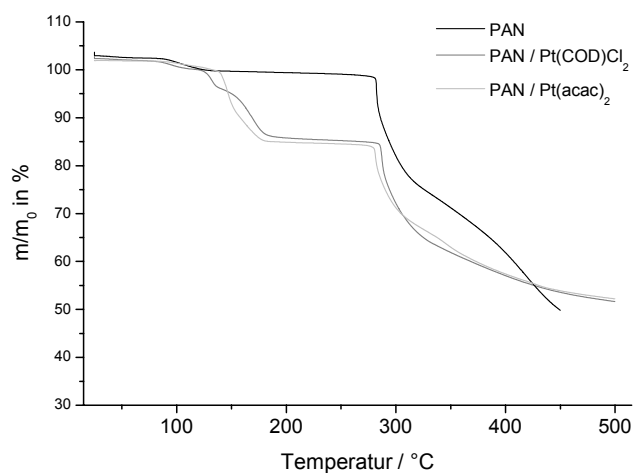


Abb. 3.44 TGA-Verlauf der Fasern mit unterschiedlichen Platin-*Precursor*-Salzen unter Wasserstoffatmosphäre

Die Reduktion geht einher mit einer Ligandenabspaltung, weshalb man direkt aus dem Gewichtsverlust auf den Temperaturbereich der Reduktion schließen kann. Man erkennt deutlich, dass bei beiden *Precursor*-Salzen der signifikante Bereich zwischen 120 °C und 190 °C zu finden ist, und dass die Anwesenheit des Platins die weitere Pyrolyse des Polymers nicht ausschlaggebend beeinflusst. Der Temperaturbereich zur Entwicklung der *Precursor* lag demnach wieder in einem passenden Bereich unterhalb der 280 °C. Das Acetylacetonat zeigt einen einheitlichen Abbau, das Cyclooctadienyl-dichlorid weist zwei Stufen auf. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden hauptsächlich Fasern mit dem Platin(II)acetylacetonat hergestellt. Die Reduktion der *Precursor* zwischen 150 °C und 200 °C führte zu elementaren Platinpartikeln innerhalb der Fasern (Abb. 3.45).

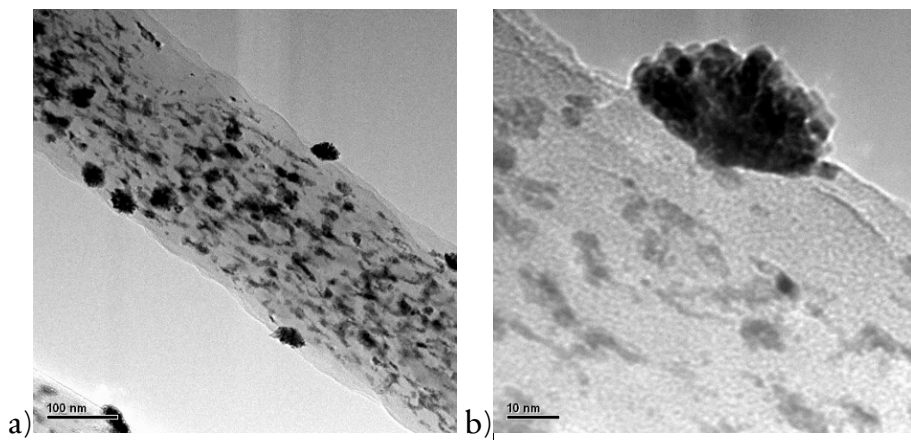


Abb. 3.45 TEM-Aufnahmen resultierender Fasern nach der Reduktion des $\text{Pt}(\text{acac})_2$

Es resultierten verhältnismäßig kleine Partikel, die innerhalb der Faser durch das Polymer separiert vorlagen. Es bildeten sich im Innern aber mitunter kleine längliche Bereiche hoher Partikeldichte aus, deren Ausrichtung längs zur Faser liegt. An der Oberfläche der Faser fanden sich lediglich Partikel, die in größeren Agglomeraten zusammen hafteten.

Versuche zur CVD an den Kohlenstofffasern mit Platin-Nanopartikeln sollten klären, ob flexible elektrisch leitfähige Kohlenstoff-Fasern mit katalytisch aktiven Partikeln zugänglich sind, und ob eventuell sogar eine Strukturierung der Fasern in Analogie zu den Eisenpartikeln stattfindet,

3.7.2 CVD an Kohlenstofffasern mit Platinpartikeln

Die verhältnismäßig niedrige Reduktionstemperatur des Platin(II)acetylacetonats im Vergleich zum Eisen(III)nitrat machte eine Modifikation der Präparationsroute notwendig. So wurde zunächst langsam unter Luftatmosphäre auf 150 °C erhitzt, dann die Reduktion unter Wasserstoffatmosphäre vollzogen, bei 200 °C erneut auf Luftatmosphäre gewechselt, um die Voroxidation zu gewährleisten und schließlich die Carbonisierung und CVD wie beschrieben bei 800-850 °C durchgeführt.

Die resultierenden Strukturen wiesen keine ausgeprägten Kohlenstofffilamente auf, wie das beim Eisen der Fall gewesen war. Allerdings zeigte sich, dass kleine Erhebungen an der Faser entstanden waren.

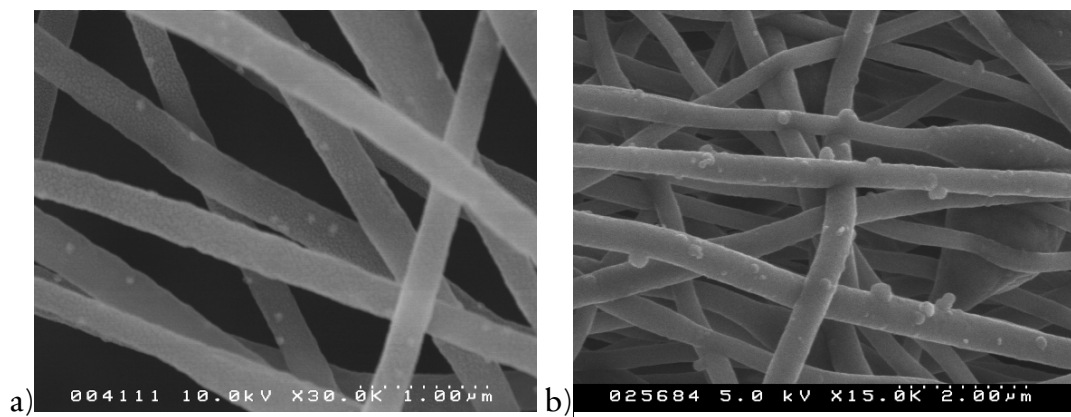


Abb. 3.46 SEM-Aufnahmen der mit Platin dotierten PAN-Fasern
a) vor der Abscheidung von Kohlenstoff, relativ flache Agglomerate an Platin-Partikeln
b) nach der Abscheidung von Kohlenstoff, deutliche Erhebungen an den Fasern

Eine große Zahl dieser Erhebungen konnte nicht einwandfrei von den Agglomeraten an Metallpartikeln unterschieden werden, die während der Reduktion entstanden waren. Vereinzelt längliche Auswüchse lassen aber die Vermutung zu, dass auch hier das Prinzip des Wachstums von Kohlenstoffstrukturen an den Partikeln greifen kann, wenn auch viel weniger ausgeprägt als dies beim Eisen geschieht. Im Transmissionselektronenmikroskop zeigte sich eindeutig, dass die Erhebungen an den Fasern kein Platin enthielten, sondern unregelmäßig aufgewachsene Kohlenstoffstrukturen sein müssen (Abb. 3.47). Es ist deutlich zu erkennen, dass Kern-Schale-Strukturen vorliegen, in deren Innern Faser separierte Platin-Partikel zu finden sind. Die äußere Schicht wird höchstwahrscheinlich durch die CVD von Kohlenstoff entstanden sein.

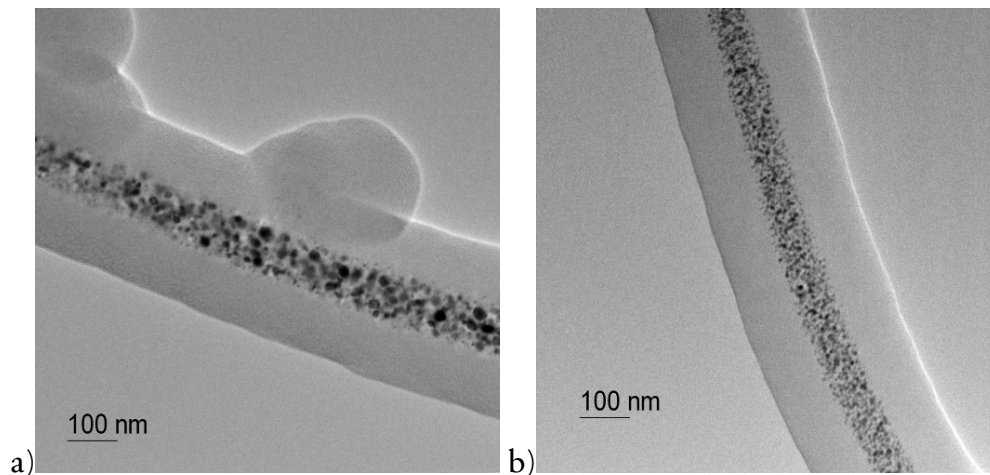


Abb. 3.47 TEM-Aufnahmen der Fasern nach der CVD, man kann deutlich erkennen, dass die Platinpartikel lediglich im Innern der Faser zu finden sind. Die Schale der Fasern ist höchstwahrscheinlich eine abgeschiedene Graphitlage, die Erhebungen (a) scheinen keine schweren Elemente zu beinhalten und werden durch inhomogenes Wachstum von Kohlenstoff während der CVD entstanden sein.

Demnach konnten zwar keine Bürstenstrukturen mit Platin-Nanopartikeln hergestellt werden, allerdings zeigen auch diese Fasern eine deutliche elektrische Leitfähigkeit und, qualitativ betrachtet, eine zu den Kohlenstoff/Eisen-Bürsten vergleichbare Flexibilität. Man kann davon ausgehen, dass die Platinpartikel auch im Innern der Faser für Wasserstoff zugänglich sein werden und somit eine katalytische Aktivität der Fasern bei der Spaltung von molekularem Wasserstoff wahrscheinlich ist. Einziger Schwachpunkt der Strukturen mit Platin im Innern ist die Tatsache, dass entstehende Protonen nicht in direktem Kontakt zur Austauschmembran stehen und somit die Effizienz einer Brennstoffzelle durch die Diffusion der Protonen aus der Faser heraus eingeschränkt werden könnte. Prinzipiell scheint es aber schon einmal sehr vielversprechend, dass es über diese Route möglich ist, leitfähige Strukturen herzustellen, die Platin(0)-Nanopartikeln mit direktem Kontakt zum elektrisch leitenden Material beinhalten. Weitere Versuche zur Eignung dieser Kompositfasern als Gasdiffusionsschicht werden folgen. Die reaktive Oberfläche, nämlich die Grenzfläche zwischen Katalysator (Pt(0)) und elektrischem Leiter (Graphitschicht), kann kaum noch vergrößert werden, zieht man in Betracht, dass die Größe der Partikel im Bereich von wenigen Nanometern liegt (ein Großteil zeigt Durchmesser von ca. 5 nm, einige wenige einen von ca. 9 nm). Möglicherweise muss die Dicke der Graphitschicht optimiert werden, um eine maximale Effektivität (elektrische Leitfähigkeit vs. Protonentransport) zu gewährleisten.

3.8 Zusammenfassung zu den Kohlenstoff-Strukturen

Durch die Entwicklung einer geeigneten Präparationsmethode konnten flexible und leitfähige Kohlenstoffnanofasern hergestellt werden. Hierzu wurde die Pyrolyse von Polyacrylnitril-Nanofasern untersucht und die Carbonisierung des PAN bzw. dessen Copolymer P(AN-MA-IA) anhand der Erkenntnisse gezielt modifiziert. Somit gelang es relativ flexible hochtemperaturstabile Kohlenstofffasern herzustellen. Die elektrische Leitfähigkeit der Fasermatten war noch zu gering, um sie in elektronischen Bauteilen oder Brennstoffzellen zu verwenden. Um dies zu gewährleisten wurde das Konzept der Kohlenstoffnanobürsten weiter entwickelt. Die gefundene Pyrolyse-Route wurde auf eisenhaltige Kompositfasern übertragen und es konnten elektrisch leitfähige flexible Kohlenstofffaserstrukturen gewonnen werden. Hierzu wurde eine neue Route entwickelt und charakterisiert, die ausgehend von Eisen(III)nitrat als Edukt über Maghäm-Partikel zu eisenhaltigen Kohlenstoffnanobürsten führt. Die große spezifische Oberfläche, sowie die mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Vliese machen sie zu vielversprechenden Materialien für die Verwendung in Brennstoffzellen. Des Weiteren ermöglichen die ferromagnetischen Eigenschaften der Fasermatten eine einfache Handhabung.

Die Anwesenheit von Eisenoxidpartikeln an der Spitze jedes Kohlenstoff-Filaments könnte metallreduzierenden Bakterien einen effektiven Elektronentransfer bei der Anwendung in mikrobiellen Brennstoffzellen ermöglichen. Erste Versuche hierfür laufen zur Zeit in der Arbeitsgruppe von DR. U. SCHRÖDER (Universität Greifswald).

Auch im Bereich der gedruckten Elektronik können die Kohlenstoff-Komposite verwendet werden. So konnte gezeigt werden, dass mittels hochpräziser Abscheidung einer *Precursor*-Faser und die chemische Modifizierung der geschriebenen Muster, Leiterbahnen mit einer Spurbreite von 20 µm und einer Leitfähigkeit von $5 \cdot 10^5$ S/m gezielt aufgebracht werden können. Ein entsprechendes Patent wurde eingereicht.

Die Übertragung des Konzepts auf das katalytisch wichtige Element Platin ist insofern gelungen, dass flexible leitfähige Kohlenstofffasern mit hoher Katalysatordichte hergestellt werden konnten. Die Platin(0)-Nanopartikel liegen in der Kohlenstofffaser voneinander separiert vor, was zu einer sehr großen reaktiven Grenzfläche führt. Die Anwendung dieser Kohlenstoff-Komposite als Gasdiffusionsschicht in Wasserstoffbrennstoffzellen könnte nahezu ideale Bedingungen schaffen. Auch hierzu werden weitere Versuche folgen.

4 Oxidische Kompositfasern

Das zweite große Projekt dieser Arbeit beschäftigte sich mit polymer-anorganischen Hybridmaterialien (PAH) in Nanofaser-Form. Solche Hybridmaterialien vereinen die Eigenschaften des Polymers und der anorganischen Komponente innerhalb eines Materials und können somit sehr funktionelle Werkstoffe darstellen. Während des Projekts wurden innerhalb einer elektrogesponnenen Polymerfaser oxidische Gele hergestellt. Hierzu wurde jeweils ein *Sol-Gel-Precursor* in die Spinnlösung eingebracht und nach dem Spinnen der Sol-Gel-Übergang vollzogen, sodass Kompositstrukturen aus einer polymeren Komponente und einem oxidischen Gel zustande kamen. Die Sol-Gel-Route ist die Methode der Wahl, wenn es darum geht Keramik-Fasern über Elektrospinnen zu präparieren. Dies bezieht sich nicht nur auf oxidische Keramiken eines Elements, sondern beinhaltet auch die Möglichkeit, komplexere keramische Materialien innerhalb elektrogesponnener Fasern zu synthetisieren. Einen ausführlichen aktuellen Überblick bietet ein *Review*-Artikel von LI et al. [94]. Üblicherweise werden anorganische Sol-Partikel oder molekulare *Precursor* zusammen mit einem faserbildenden Polymer versponnen. Das für die Hybridfasern verwendete Polymer war Celluloseacetat (CA), die unveresterten Hydroxyl-Funktionen können hierbei zu kovalenten Verbindungen zwischen Polymer und Oxid umgewandelt werden*. Hierüber sollte eine optimale Anbindung der anorganischen Komponente an das Polymer gewährleistet werden, um homogene Hybridfasern zu erhalten.

4.1 Motivation: Filtration mariner Biomasse

Der Gedanke, Hybridnanofasern aus Siliziumdioxid (SiO_2) und Celluloseacetat (CA) herzustellen, entstand während einer Kooperation, welche von Dr. C. BAUM am Alfred-Wegener-Institut für Meeres- und Polarforschung in Bremerhaven angeregt wurde. In vorangegangenen Arbeiten hatten BAUM et al. gezeigt, dass mittels Glasfasern, mit Durchmessern im Mikrometerbereich, marine Exopolymer-Partikel angereichert werden können [95].

Viele aquatische Mikroorganismen, hauptsächlich Phytoplankton und Bakterien, produzieren große Mengen von extrazellulären Polysacchariden. Diese extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) liegen oft als Kapseln oder Schleime vor, die die Zellen umgeben. Eine weitere Form der EPS sind transparente Exopolymer-Partikel (TEP),

* Das verwendete CA besitzt einen Acetylierungsgrad von 60 % (1,8 Acetylgruppen / Repetiereinheit).

die als Partikel aggregieren können und auch mittels Filtration abgetrennt werden können. Sie bestehen zum Großteil aus sauren Polysacchariden, die als gelöste Moleküle zu Partikeln zusammenlagern und Partikel bilden. Die Polysaccharide können mit dem Farbstoff Alcian-Blau angefärbt und somit im Mikroskop sichtbar gemacht werden. Diese Polymerpartikel zeigen das Verhalten von Gelen und weisen klebrige Eigenschaften auf. Eine Aggregation der Partikel untereinander und mit anderen Schwebstoffen bildet die Grundlage für größere partikuläre Gelsubstrate. TEP sind die Matrix aller bis heute untersuchten marinen Aggregate und spielen als im marinen Ökosystem eine entscheidende Rolle. Sie stellen Mikrolebensräume für Bakterien dar, adsorbieren Nähr- und Mineralstoffe und gewährleisten durch die Sedimentation großer Aggregate den Kohlenstofftransport in die Tiefsee. Außerdem bilden sie eine wichtige Nahrungsquelle für viele Eukaryonten, beispielsweise die Netzfiltrierer [96].

Es gibt nun diverse Gründe, warum eine Anreicherung dieser Gelpartikel sinnvoll ist. Zum einen sind diese Gele reich an „neuen“ Biopolymeren, welche vielfältigste Anwendung finden könnten, beispielsweise in der Kosmetik oder der Mikrobiologie. So könnten neue Kulturgele die Anzahl der heute kultivierbaren Mikroorganismen (geschätzt werden 10 % der bekannten Arten) stark vergrößern, was in Bezug auf biotechnologisch gewonnene Pharmaka sehr wichtig sein wird. Außerdem zeigte sich, dass diese Polymere von bestimmten Bakterien auch direkt zu Wirkstoffen metabolisiert werden können (z. B. den Antitumor-Wirkstoff Violacein durch *Pseudoalteromonas ssp.*, einem marinen Bakterium). Ferner stellen TEP für andere Technologien einen großen Störfaktor dar, da sie die Matrix für das sogenannte „*Biofouling*“ bilden. Für fest installierte Anlagen im Meer, wie Meerwasser-Entsalzungs-Anlagen, könnte eine Filtration von TEP deutliche Vorteile bringen.

Der Ansatz der spezifischen Anreicherung beruht auf einem biomimetischen Grundprinzip: Wie bereits erwähnt, filtern einige Vertreter des Zooplanktons wie die Manteltiere (Tunikaten) das Meerwasser und ernähren sich von der angereicherten Biomasse. Die Filtrierer nutzen hierfür ein feines Netzwerk als Reuse, wobei einlagige Nanofaser-Filter genutzt werden. Beispiele für Netzfiltrierer sind *Salpa thompsoni* und *Oikopleura longicauda* (Abb. 4.1).

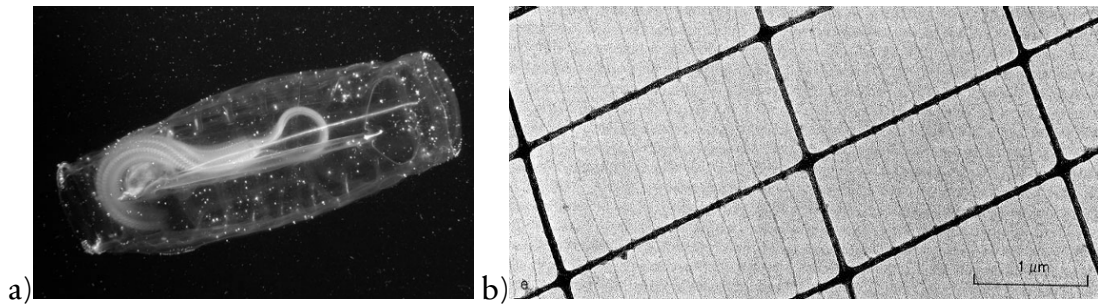


Abb. 4.1 Das biologische Vorbild für die Filtration sind die Netzfiltrierer
a) *Salpa thompsoni* [97]
b) Filternetz von *Oikopleura longicauda* [98]

Der Nachteil der Anreicherung mittels Glasfasern im Mikrometer-Maßstab war die geringe Impaktrate der Partikel. Die für eine möglichst widerstandsarme Filtration gewählte Dichte der Glasfaserfilter war sehr gering, denn dicke Fasern und Faserbruchstücke führen dicht gepackt zu einem großen Widerstand. Dies hatte zur Folge, dass wiederum die Trefferwahrscheinlichkeit kleiner wurde. Durch die Verkleinerung der Faserdurchmesser wird die Hydrodynamik innerhalb des Netzes stark verändert. Große Faserdurchmesser werden turbulent umflossen und weisen einen großen Fließwiderstand auf. Bei sehr feinen Fasern herrschen andere hydrodynamische Randbedingungen vor, die Fasern stellen für eine Flüssigkeit nahezu keinen Widerstand mehr dar und die Impakt-Wahrscheinlichkeit von größeren Partikeln an sehr feinen Fasern vergrößert sich, da die Fasern nicht turbulent sondern laminar umströmt werden. Weshalb sich bei Tunikaten ein bestimmter Faserquerschnitt (üblicherweise 10 bis 25 Nanometer) durchgesetzt hat, konnte bislang noch nicht erklärt werden. Über die Verwendung von Fasern unterhalb von einem Mikrometer sollte dieses Prinzip der Natur zumindest im Ansatz kopiert und die Effizienz der Filter gesteigert werden.

Die Gelpartikel zeigen weiterhin eine deutliche Affinität zu Silicat- und Carbonat-Strukturen. Dieser Ansatz war auch bei der Anreicherung mittels Glasfaservliesen verfolgt worden, um eine spezifische Anreicherung zu gewährleisten. Durch eine Kombination dieser Spezifität und den Filtereigenschaften von Submikrometer-Fasern, wie den relativ kleinen Maschenweiten von einigen Mikrometern sowie der veränderten Hydrodynamik, sollten effektive, spezifische Filter für marine Gele zugänglich sein.

Die Untersuchungen hierzu gliederten sich in Präparation und Charakterisierung der Hybridfaser-Vliese in unterschiedlicher Zusammensetzung, sowie den Versuchen zur Anreicherung von TEP und einer Optimierung der Präparationsroute bezüglich des Faserdurchmessers. Biologische Begleituntersuchungen zur Verwendung der TEP-impregnierten Fasern als Kulturmedium für derzeit nicht kultivierbare Bakterien sollten das Projekt abrunden.

4.2 Siliziumdioxid-Hybridfasern

4.2.1 Präparation der SiO_2 -Hybridfasern

Die Herstellung von Hybridfasern aus Celluloseacetat (CA) und Siliziumdioxid (SiO_2) wurde wieder durch das Verspinnen eines Polymer/*Precursor*-Systems gewährleistet. Der gängigste Sol-Gel-*Precursor* für Silica-Gele ist das Tetraethylorthosilicat (TEOS), welches durch saure Hydrolyse zur freien Kieselsäure, die sehr schnell unter anschließender Kondensation zu einem SiO_2 -Sol umgewandelt wird. Eine weitere Vernetzung führt zur Gelbildung, das Abdampfen der Quellmittel zu trockenen Silica-Gelen:

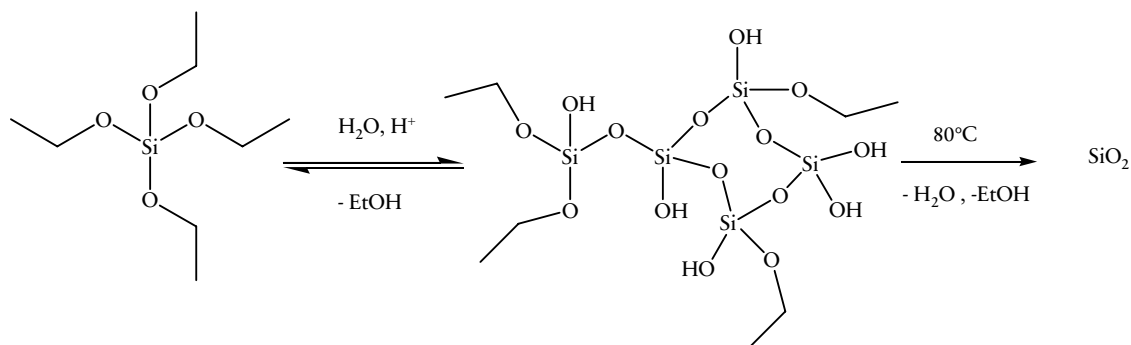


Abb. 4.2 Entwicklung des Silica-*Precursors* TEOS, während der Präparation entstehen kleine kolloidale Partikel aus Kondensationsprodukten – das Sol, welches durch weitere Vernetzung zum Gel übergeht. Durch thermische Behandlung werden die im Gel noch gebundenen Quellmittel Wasser und Ethanol verdampft und es resultiert ein trockenes oxidisches Material (ein Aerogel bzw. ein Xerogel^{*}).

^{*} Der Unterschied in der Terminologie Aerogel und Xerogel besteht lediglich darin, dass ein Aerogel die poröse Form des gequollenen Gels beibehält, während ein Xerogel seine Gestalt verändert und durch einen Kollaps meist weniger poröse Eigenschaften aufweist als ein Aerogel.

Die Kondensationsreaktionen führen auch zur Esterbildung mit den freien OH-Gruppen des Celluloseacetats, was ein kovalent vernetztes Hybridmaterial zugänglich macht. Die Lösungen wurden stets in einer Mischung von Dichlormethan und Ethanol (95:5) hergestellt und versponnen. Die Lösungen blieben auch längere Zeit flüssig, was auf eine relativ langsame Vernetzung des *Precursors* hindeutet.

Im Anschluss wurden die Fasern mit einer verdünnten Salzsäure (0.01 M) benetzt und bei 80 °C im Trockenschrank entwickelt.

4.2.2 Charakterisierung der Faserdurchmesser

Es wurden zunächst verschiedene Zusammensetzungen versponnen und entwickelt. Eine Referenz-Probe aus Celluloseacetat und drei weitere mit ansteigendem TEOS-Gehalt, die Polymerkonzentration betrug bei allen Proben 5 wt. %. Die Zusammensetzung der Fasern nach der Entwicklung wurde anhand des Massenverhältnisses zwischen Celluloseacetat und Siliziumdioxid klassifiziert. Die Fasern hatten Zusammensetzungen von 4 zu 1, 4 zu 2 und 4 zu 3, entsprechend einem Massenanteil des SiO₂ von 20 %, 33 % und 43 %.

Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung der Proben zeigte sich bei allen Proben ein vergleichsweise uneinheitlicher Faserdurchmesser (Abb. 4.3), bei den Hybridfasern fiel auch eine ausgeprägte Oberflächenstrukturierung mit unterschiedlich geformten Poren auf. Die Analyse der Morphologie soll später behandelt werden (Abschnitt 4.4).

Eine umfassende Analyse der Faserdurchmesser konnte zeigen, dass sowohl der Faserdurchmesser als auch die Einheitlichkeit desselben stark vom *Precursor*-Gehalt abhängt. So traten bei den Fasern ohne SiO₂ Fasern mit Durchmessern zwischen 200 und 1000 Nanometern auf, der mittlere Durchmesser lag bei 500 Nanometern. Bei einem SiO₂-Anteil von 20 wt. % lag der mittlere Durchmesser bereits bei einem Mikrometer, und es lagen auch Fasern mit über zwei Mikrometern Durchmesser vor. Die Fasern mit noch höherem Silica-Anteil wiesen schließlich eine sehr breite Durchmesserverteilung zwischen ca. einem Mikrometer und zehn Mikrometern auf. Der Großteil der Fasern hatte aber Durchmesser im Bereich von zwei bis vier Mikrometern (Abb. 4.4 a). Das zunächst ausgeprägte Bestreben zur *Bead*-Bildung wurde aber mit steigendem *Precursor*-Anteil immer kleiner. Ab einem SiO₂-Anteil von 33 wt. % konnten nur noch sehr vereinzelt *Beads* gefunden werden (Abb. 4.4 b).

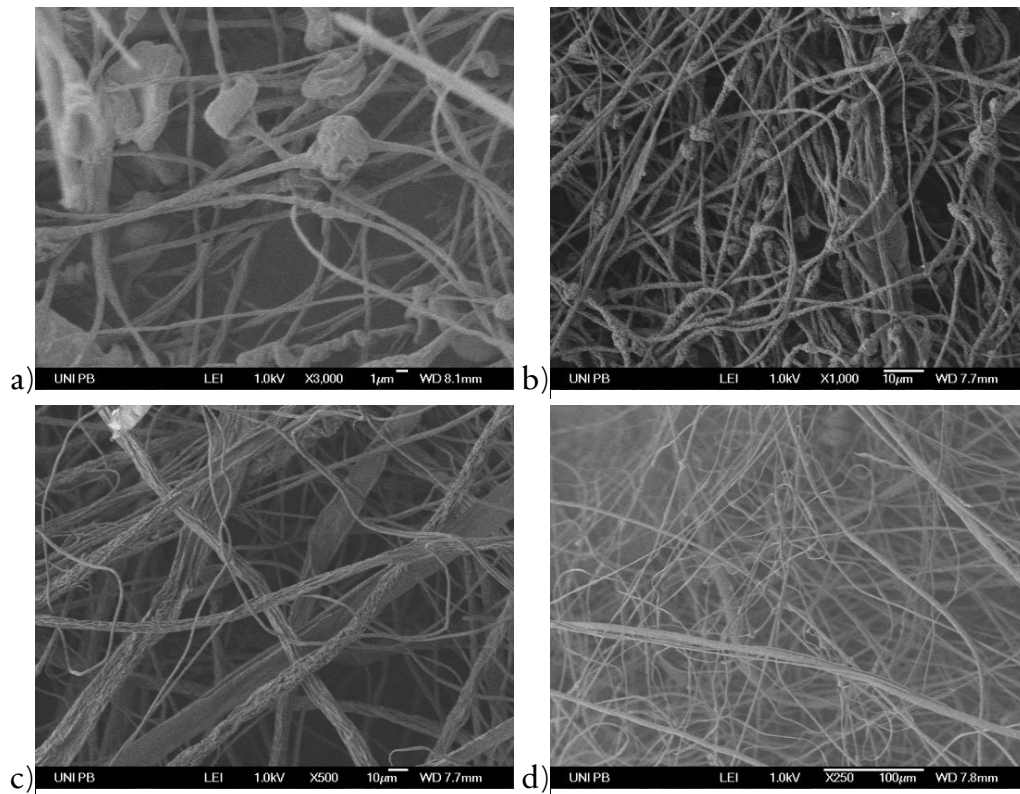


Abb. 4.3 Übersichtsaufnahmen der Fasern unterschiedlicher Zusammensetzung, alle weisen sehr uneinheitliche Faserdurchmesser auf.

- a) reine Celluloseacetat-Fasern (Skalierungsbalken: 1 µm)
- b) Hybridfasern „4 zu 1“ (Skalierungsbalken: 10 µm)
- c) Hybridfasern „4 zu 2“ (Skalierungsbalken: 10 µm)
- d) Hybridfasern „4 zu 3“ (Skalierungsbalken: 100 µm)

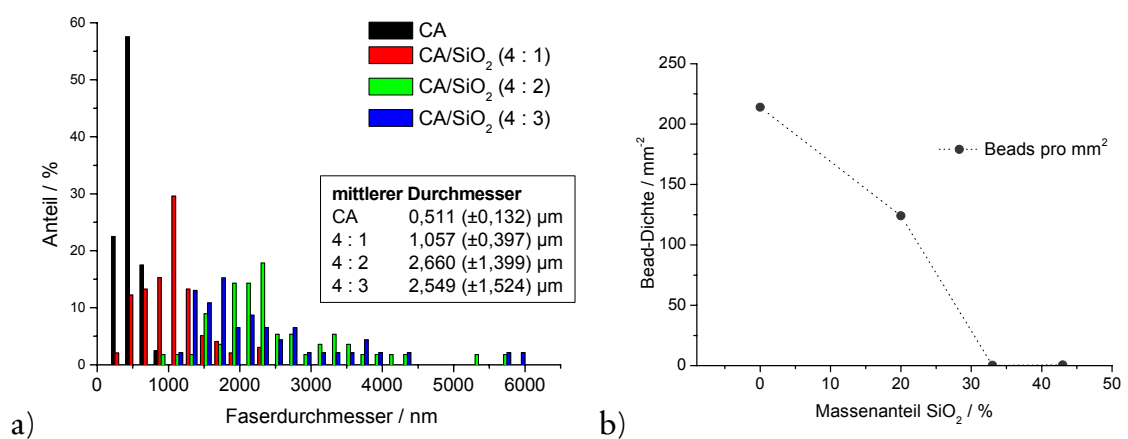


Abb. 4.4 Analyse der resultierenden Fasern auf deren Faserdurchmesser (a) und das Bestreben *Beads* auszubilden (b)

Die *Bead*-Bildung kann laut Theorie entweder durch eine Leitfähigkeitserhöhung der Lösung durch zugesetzte Salze oder durch eine Erhöhung der Viskosität der Lösung erklärt werden. Hier scheint Letzteres der Fall zu sein, da die Verringerung der *Bead*-Dichte mit einem deutlichen Anstieg des Faserdurchmessers einhergeht, was ebenfalls auf eine viskosere Lösung hindeutet, und der zugesetzte *Precursor* außerdem keine ionische Verbindung ist, die eine Erhöhung der Leitfähigkeit mit sich bringen könnte. Die gefundenen Faserdurchmesser sind relativ groß, betrachtet man die Faserdurchmesser, welche üblicherweise beim Elektrosponnen auftreten. Im Vergleich zu den Glasfasern, die als technischer Standard zur Anreicherung von TEP herangezogen werden, ergibt sich bereits jetzt eine Verkleinerung um eine Größenordnung.

4.2.3 Optimierung der Faserdurchmesser

Kleinere Faserdurchmesser sollten nun über die Variation der Polymerkonzentration gewonnen werden. Die jeweiligen Verhältnisse zwischen Polymer und TEOS wurden konstant gehalten. Die Bewertung, ob ein System vielversprechend war oder nicht, wurde mittels optischer Mikroskopie durchgeführt. Das für die Zusammensetzung „4 zu 3“ beste Resultat lieferte letztlich eine Lösung von 2,9 wt. % Celluloseacetat und 7,6 wt. % TEOS in Dichlormethan/Ethanol (95:5). Geringer konzentrierte Lösungen ($c_{\text{pol}} < 2,7$ wt. %) lieferten entweder nur *Electrospraying* oder kurze Faserfragmente mit sehr großen *Beads*. Lösungen höherer Konzentration ($c_{\text{pol}} > 3,3$ wt. %) ergaben sehr schnell inhomogene Fasern mit vergleichsweise großen Durchmessern ($d > 1 \mu\text{m}$). Lediglich im Bereich von 3,0 wt. % ergaben sich homogene Fasern mit wenigen *Beads*. Der Vergleich der Fasern aus einer Lösung mit 5 wt. % CA mit denen der 2,9 %igen Lösung ist in Abb. 4.5 dargestellt.

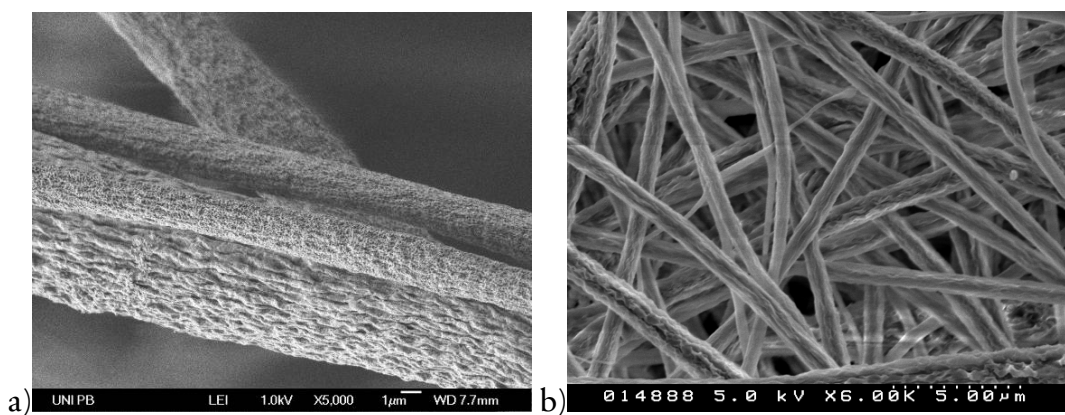


Abb. 4.5 Vergleich von Hybridfasern vor und nach der Optimierung des Faserdurchmessers

a) Hybridfasern „4 zu 3“ ($c_{\text{pol}} = 5$ wt. %), Vergrößerung: 5000x

b) Hybridfasern „4 zu 3“ ($c_{\text{pol}} = 2,9$ wt. %), Vergrößerung: 6000x

Der kleinere Faserdurchmesser ist klar zu erkennen, auch die Homogenität der Faserdicke bei Verwendung der 2,9 %igen Lösung ist deutlich größer. Im Histogramm zeigt sich für die optimierte Lösung folgende Verteilung des Faserdurchmessers (Abb. 4.6).

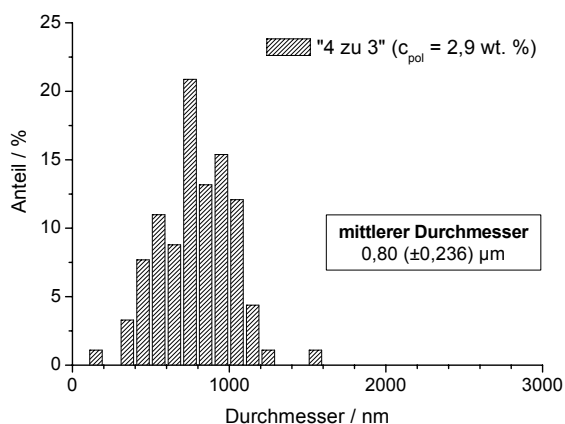


Abb. 4.6 Verteilung des Faserdurchmessers der optimierten Lösung (SiO₂-Gehalt von 43 wt. %)

Ein analoges Bild zeigte sich bei den Lösungen mit dem Verhältnis „4 zu 2“, wobei hier die kritischen Grenzen leicht zu höheren Konzentrationen verschoben waren, was sich mit den Trends der vorigen Versuche deckt.

4.2.4 Elementspezifische Spektroskopie (EDX und XPS)

Nun galt es zu klären, wo sich das Siliziumdioxid innerhalb der Faser befindet, und ob es auch homogen in der Fasermatte vorliegt. Um dies zu klären, wurden die Proben mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und röntgeninduzierter Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) vermessen.

Bei der EDX-Analyse ergab sich, dass das Silizium überall in der Fasermatte zu finden war (Abb. 4.7), allerdings schwankte die Intensität des Siliziumsignals von Faser zu Faser recht stark, was möglicherweise auf Inhomogenitäten in der Verteilung hindeutet. Vergleicht man die EDX-Aufnahme des Siliziums (grün) mit dem des Sauerstoffs (rot) und dem SEM-Bild, lässt sich erkennen, dass einige Fasern zu wenig Silizium enthalten, um ein scharfes Abbild zu liefern. Es finden sich sogar Fasern, welche im Sauerstoff-*Mapping* deutlich sichtbar sind, bei der Analyse des Silizium-Signals aber fehlen.

Es entstehen demnach während der Präparation Fasern unterschiedlicher Silica-Konzentrationen. Ein Hinweis, dass eine Anreicherung in dickeren Fasern zu finden ist, konnte nicht gefunden werden, dies wäre insofern plausibel, als die Abhängigkeit des Faserdurchmessers vom steigenden *Precursor*-Anteil offensichtlich war.

Aufgrund der Schwankungen in der Signalstärke resultierten auch keine einheitlichen Spektren, was eine saubere Korrelation der Intensität des EDX-Signals zum *Precursor*-Anteil verhinderte.

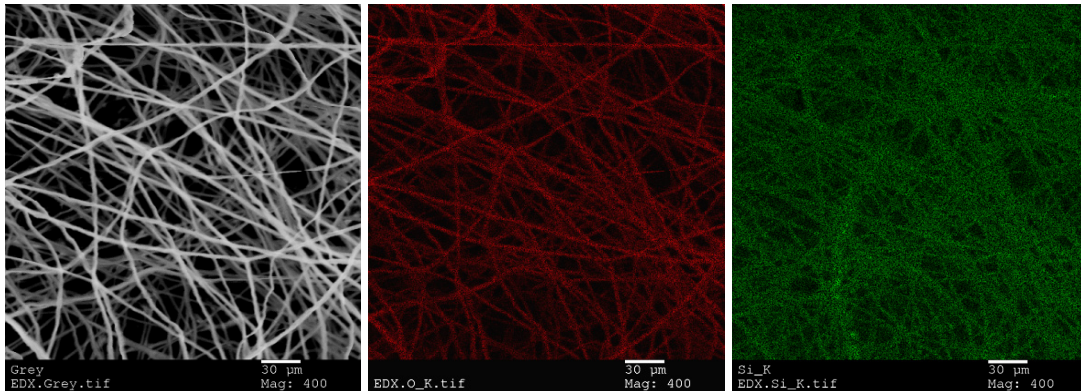


Abb. 4.7 EDX-*Mapping* der Hybridfasern
(v. l. n. r. SEM-Aufnahme, Sauerstoff (rot), Silizium (grün))
Das Sauerstoff-*Mapping* liefert ein scharfes Abbild der Fasern, da auch im Polymer Sauerstoff vorhanden ist, das Silizium-*Mapping* liefert ein sehr viel diffuseres Bild, bei dem auch einige Fasern des SEM-Bilds verschwinden.

Eindeutigere Ergebnisse lieferte die XPS-Analyse der Fasern (Abb. 4.8). Im Gegensatz zur EDX erlaubt diese Analyse-Methode den Silizium-Anteil direkt an der Oberfläche zu detektieren. Die Anwesenheit von Silicaten an der Oberfläche ist essenziell, wenn die spezifische Wechselwirkung mit den Gelpartikeln ausgenutzt werden soll.

Tatsächlich fand sich ein Silizium-Signal, welches primär SiO_2 zugeordnet werden konnte. Die Signalformen, gerade beim höheren Silizium-Anteil, belegen allerdings, dass noch weitere Si-O-Verbindungen vorliegen. Die Analyse zeigte insbesondere, dass das gemessene Signal vorrangig direkt von der Oberfläche stammte, da keine Satelliten-Signale auftraten. Man kann demnach davon ausgehen, dass die Siliziumdioxid-Komponente direkt an der Oberfläche vorliegt und somit in Wechselwirkung mit den marinen Gelen treten kann.

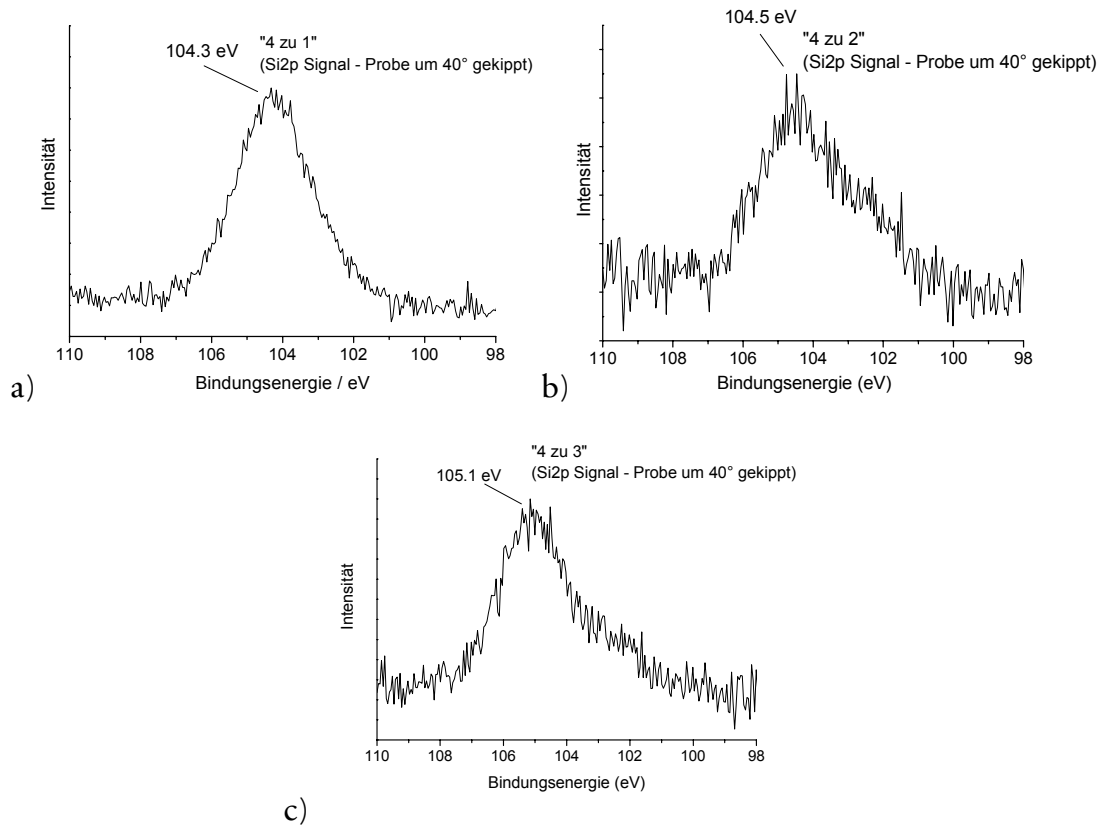


Abb. 4.8 Ausschnitt der XPS-Spektren (Si 2p-Signal) der Hybridfasern, gerade bei höherem Siliziumanteil treten mehrere Signale überlagert auf, die Hauptkomponente ist aber SiO_2 .

- a) Hybridfasern „4 zu 1“ (40° gekippt)
- b) Hybridfasern „4 zu 2“ (40° gekippt)
- c) Hybridfasern „4 zu 3“ (40° gekippt)

4.3 Versuche zur Anwendung

Die Voraussetzungen für eine effektive Anreicherung von TEP waren nun gegeben. Die Fasern wiesen eine Silica-Oberfläche auf und der Durchmesser rangiert größtenteils unterhalb der Grenze von einem Mikrometer.

Sämtliche Versuche zur Anwendung wurden von DR. C. BAUM und seinen Mitarbeitern am Alfred-Wegener-Institut in Bremerhaven durchgeführt und im Rahmen der Kooperation für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

4.3.1 Biomimetische Filtration transparenter Exopolymer-Partikel (TEP)

Für die Anreicherung mariner Exopolymere wurden die Hybridfasermatten als Filter und eine sterile Meerwasserlösung als Substrat verwendet. Die angereicherten Partikel wurden danach mit Alcian-Blau selektiv angefärbt, um sie unter dem Mikroskop sichtbar zu machen. Die Ergebnisse zeigten deutlich, dass eine Anreicherung insbesondere an dünnen Fasern stattfindet und dass die Filtration bei Verwendung von Fasern höherer Siliziumdioxid-Anteile effektiver wurde (Abb. 4.9).

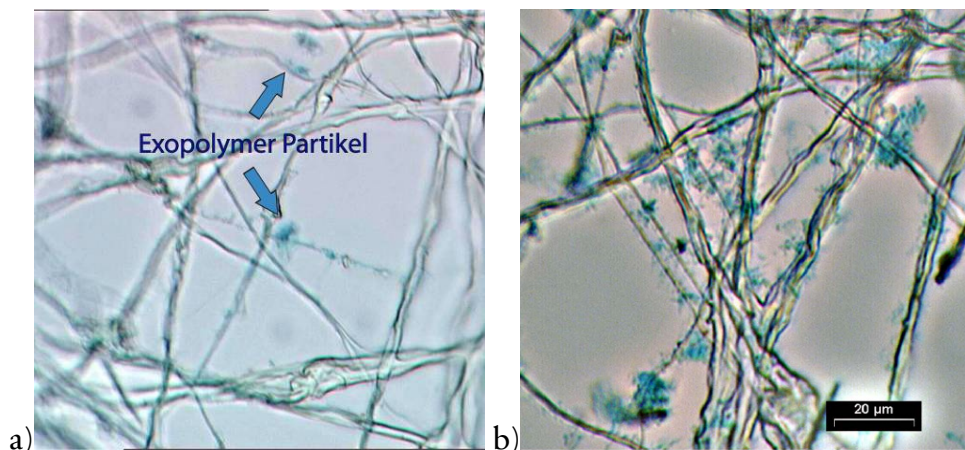


Abb. 4.9 Anreicherung von TEP an den Hybridfasern (die Partikel wurden mit Alcian-Blau angefärbt). Die Anreicherung findet nur an dünnen Fasern statt. Die Anreicherung an den Fasern mit mehr SiO_2 ist größer.
a) Hybridfasern „4 zu 1“, mittlerer Faserdurchmesser $\approx 1,0 \mu\text{m}$
b) Hybridfasern „4 zu 3“, mittlerer Faserdurchmesser $\approx 0,8 \mu\text{m}$

Die bislang besten Ergebnisse lieferten Fasern mit einem SiO_2 -Anteil von 43 wt. % („4 zu 3“), deren Faserdurchmesser innerhalb der Matte zwischen 150 und 1500 Nanometern variierte. Die dickeren Fasern trugen hierbei nicht zur spezifischen Filtration bei, stabilisierten aber den Filter, sodass Strömungsgeschwindigkeiten

größer als 1cm/s verwendet werden konnten. Zum Vergleich: Die maximale Strömungsgeschwindigkeit für die Filternetze von Tunikaten beträgt gerade einmal 5 mm/s.

Wie das biologische Vorbild arbeiten die Hybridfaser-Filter mit zusätzlichen spezifischen Wechselwirkungen für das Filtrat, sodass auch Partikel mit 200 Nanometer Durchmesser effektiv angereichert werden konnten. Die Anreicherungs-effizienz nach drei Durchläufen betrug 30 %. Ein gesteigerter Druckabfall nach diesen drei Filtrationsvorgängen trat nicht auf.

Weiterhin konnte durch Trübungsmessungen der Filter gezeigt werden, dass andere Schwebstoffe, die das Medium trüben (z. B. das Schalenmaterial von Kieselalgen, Bakterien oder Staub) nur dann Bestandteil des Filterkuchens waren, wenn deren Größe die Maschenweite des Filters überschreitet. In den elektrogewebten Faservliesen lag die Maschenweite im Bereich von mehreren Mikrometern, im speziellen Fall des besten gefundenen Filters („4 zu 3“, $d \approx 0,8 \mu\text{m}$) betrug sie $7,0 \mu\text{m}$. Die Filter arbeiten demnach aufgrund ihrer Oberflächenchemie ausgesprochen selektiv.

Es konnte gezeigt werden, dass die biomimetische Filtration durch Verwendung von Submikrometer-Hybridfasern aus Celluloseacetat und Siliziumdioxid effektiv und spezifisch möglich ist. Die Kombination aus verbesserter Hydrodynamik mit einer gezielt eingebrachten Affinität zu marinen Biopolymeren war erfolgreich. Der heterogene Aufbau der Vliese aus dicken und dünnen Fasern und die größeren Maschenweiten im Vergleich zu den Tunikaten ermöglichten weiterhin eine Erhöhung der Durchflussgeschwindigkeit und verhinderten, dass sich die Poren durch größere Schwebstoffe zusetzten.

4.3.2 Wachstum von Bakterien auf TEP-imprägnierten Hybridfasern

Die mit Mikrogelpartikeln bestückten Fasermatten sollten nun auch als Kulturmedium getestet werden. Die Gelpartikel selbst stellen im Meer einen beliebten Mikrolebensraum für Bakterien dar, weshalb optimistisch abgeschätzt wurde, dass, wenn es möglich ist, TEP gezielt anzureichern, die Anzahl der kultivierbaren Mikroorganismen von bislang ca. 10 % auf 50 % gesteigert werden kann. Das Konzept beruht darauf, die Gele auf den Fasern anzureichern und somit Nährstoffe und Spurenelemente auf der Matrix zur Verfügung zu stellen. Die Besiedlung der Fasermatten („*growth on fiber*“) und die Produktion einer

Zielsubstanz sollten darüber Aufschluss geben, ob die Matten als Matrizes für das Wachstum schwer oder unkultivierbarer Bakterien dienen können.

Als Testorganismus wurde ein Bakterium (*Pseudoalteromonas ssp.*) verwendet, welches Violacein, einen antitumoral wirksamen Farbstoff, produziert. Bislang muss dieses Bakterium auf sehr teuren künstlichen Kulturmedien gezüchtet werden.

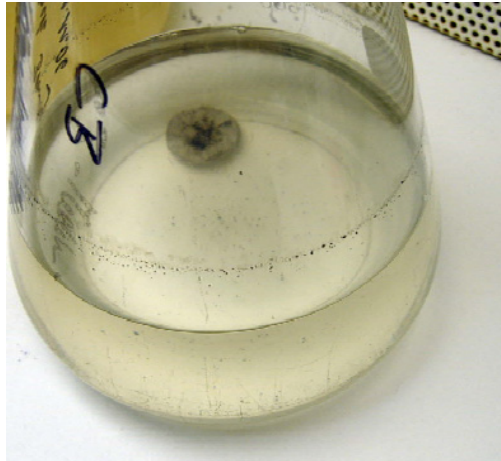


Abb. 4.10 Besiedlung eines mit TEP imprägnierten Hybridfaser-Vlieses durch *Pseudoalteromonas ssp.*
Die Fasermatte stimulierte sowohl ein zeitlich beschleunigtes Wachstum als auch eine höhere Produktionsrate des Antitumor-Wirkstoffs Violacein.

Tatsächlich zeigte sich, dass ein solches Nanofaser-Vlies beste Bedingungen schafft, um dieses Bakterium zu kultivieren. So war sowohl die Wachstumsrate der Kultur als auch die Produktion an Violacein gegenüber den künstlichen Medien deutlich gesteigert (Abb. 4.10). Offensichtlich stellen die strukturierten Silica-Hybridfasern eine bakteriophile Matrix dar, die durch ihre spezifische Anreicherung der Gelpartikel gleichzeitig beste Bedingungen für das Wachstum der Kulturen und die Produktion des Wirkstoffs liefert.

In weiteren folgenden Projekten am Alfred-Wegener-Institut werden nun intensive Studien zur Kultur nicht und schwer kultivierbarer mariner Mikroorganismen folgen. Die Vielzahl an unterschiedlichen Spezies, die in der Natur um einen Platz auf den Mikrogel-Partikeln konkurrieren, verlangt von den Bakterien bestimmte Abwehrmechanismen. Dies lässt darauf hoffen, dass hierbei Produzenten neuer Wirkstoffe gegen sogenannte „*multidrug*-resistente“ Keime gefunden werden können.

4.3.3 Massenproduktion der Hybridfasern

Für die großtechnische Nutzung solcher Filter, sei es in industriellen Algenkulturen oder als Filtermedien in Meerwasserentsalzungsanlagen, ist es essenziell, dass große Mengen des Filtermaterials in wirtschaftlicher Weise produziert werden können. Die Verwendung von Massenspinn-Anlagen (vgl. Abschnitt 2.2.5) sollte nun als Beleg für die Machbarkeit eines industriellen Maßstabs getestet werden.

Durch Verwendung eines Labor-Prototyps von PROF. A. GREINER sollte dies bewerkstelligt werden. Tatsächlich ließ sich innerhalb von 15 Minuten eine große Menge (6,4 g) der Hybridnanofasern herstellen (Abb. 4.11).



Abb. 4.11 Resultierende Fasermenge nach 15 Minuten bei Verwendung einer Massenspinnvorrichtung im Labormaßstab ($m = 6,4 \text{ g}$)

Diese hohe Produktionsrate für die hochspezifischen Filter macht den Prozess bereits wirtschaftlich. Erste Abschätzungen des Alfred-Wegener-Instituts gehen für die industrielle Algenzucht allein durch die Abtrennung der Gele von einer Betriebskosten-Ersparnis von ca. 10 % aus, weitere 10 % könnten durch die Verwertung der angereicherten Biopolymere gewonnen werden.

Eine Übertragung des Prinzips zur Herstellung der Hybridnanofasern auf ein wasserlösliches System, z. B. Silica-Sol/PVA, sollte die Produktivität steigern, Risiken während des Spinnprozesses verringern und ökotoxikologische Nachteile der organischen Lösungsmittel ausschließen. Somit sollten die Fertigungskosten weiter gesenkt werden können.

4.4 Morphologische Analyse der Faserstrukturen

Während der Entwicklung der Route zu Celluloseacetat-SiO₂-Hybridfasern, mit dem Fokus auf die spätere Anwendung als Filter- und Kultur-Medien, fiel eine ungewöhnliche Oberflächenstrukturierung der Fasern auf, die mehrere unterschiedliche Poren-Typen beinhalteten (Abb. 4.12 - Abb. 4.14).

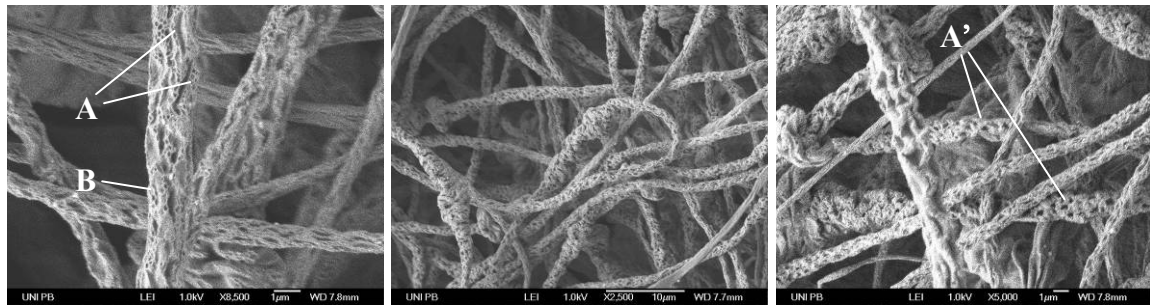


Abb. 4.12 CA/SiO₂-Hybridfasern („4 zu 1“, $c_{pol} = 5 \text{ wt. \%}$) weisen überall eine Kombination aus teilweise länglichen großen(A) und kleinen runden Poren (B) auf. Die Form der großen Poren variiert jedoch von Faser zu Faser von „sehr gestreckt“ (A) bis nahezu „rund“ (A')

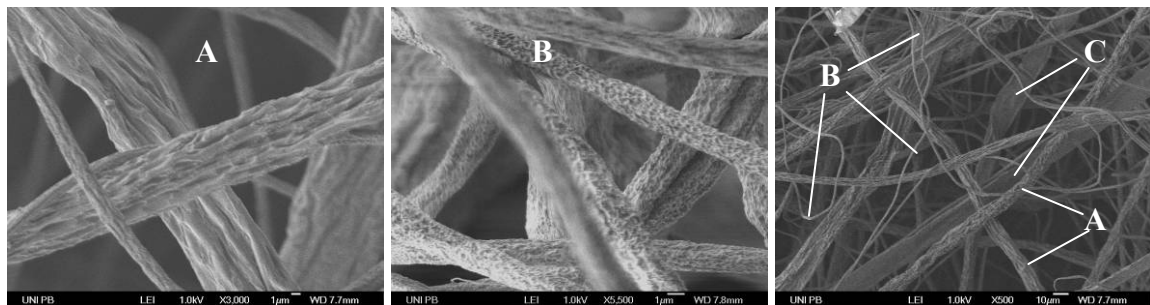


Abb. 4.13 CA/SiO₂-Hybridfasern („4 zu 2“, $c_{pol} = 5 \text{ wt. \%}$) zeigen verschiedene Strukturen. Relativ dicke Fasern mit Rindenstruktur entlang der Faser (A), dünnere Fasern mit kleinen runden Poren (B) und glatte Bänder (C).

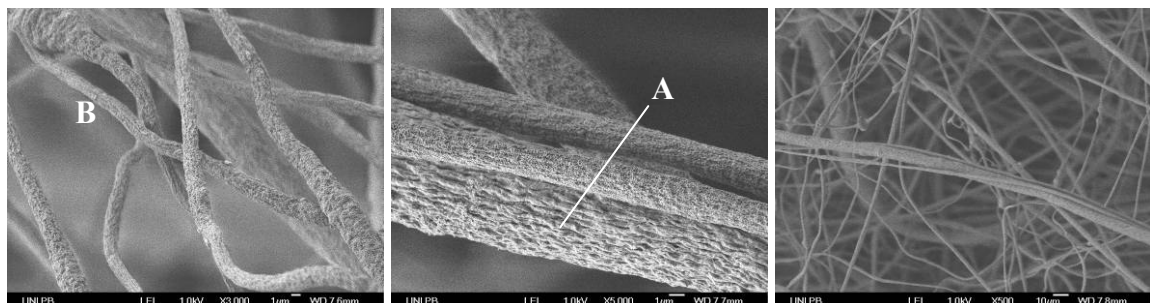


Abb. 4.14 CA/SiO₂-Hybridfasern („4 zu 3“, $c_{pol} = 5 \text{ wt. \%}$) weisen weitestgehend nur noch feine runde Poren an der Oberfläche (B), nur sehr dicke Fasern zeigen eine angedeutete Längsstrukturierung (A)

4.4.1 Analyse und Deutung der Strukturbildung

Was sind aber die Ursachen dieser unterschiedlichen Strukturen? Die ausgeprägten Rindenstrukturen (A) erinnern zunächst an die Entmischungsphänomene, die Poren des Typs B an die „*Breath Figures*“, welche beide in der Theorie zum Elektrosponnen kurz erwähnt wurden (Abschnitt 2.2.3). Die Poren des Typs B hatten, unabhängig von der Zusammensetzung der Faser, stets Abmessungen zwischen 80 und 150 Nanometern. Dies deckt sich mit der Vermutung, dass diese Poren während des nasschemischen Sol-Gel-Prozesses entstanden sein könnten, der für alle Proben die gleichen Bedingungen beinhaltete. So könnten Wassertröpfchen an der Oberfläche der Fasern während der Entwicklung des Silica-Gels zu solch einer feinen Strukturierung führen. Die Annahme, dass Poren des Typs A durch eine Entmischung während des Spinnvorgangs entstehen, konnte weder bestätigt noch widerlegt werden, allerdings zeigte sich, insbesondere bei weniger konzentrierten und damit dünnflüssigeren Spinnlösungen, ein klareres Bild: die Fasern wiesen keinen runden Faserquerschnitt mehr auf, sondern schienen vielmehr in sich zusammengefallen zu sein (Abb. 4.15). Die gezeigten Bilder liefern einen Hinweis, dass die Bildung der Poren des Typs A nicht, oder nicht vorrangig, durch eine Entmischung zustande kommt. Vielmehr scheint es wahrscheinlich, dass sich, in Analogie zum Modell der Ausbildung von Bandstrukturen, während des Spinnvorgangs eine flexible Haut an der Oberfläche des *Jets* ausbildet. Dieser Schlauch bricht dann während der endgültigen Verdunstung des Lösungsmittels unter dem externen Druck zusammen und es resultieren die gezeigten „runzeligen“ Fasern.

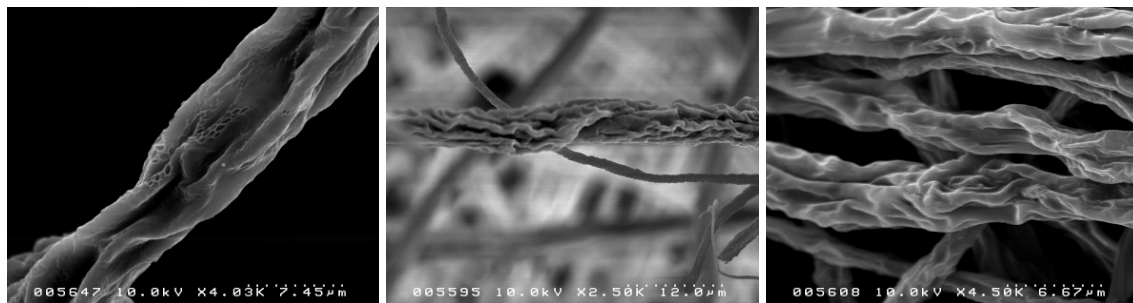


Abb. 4.15 Kollabierte Fasern zeigten sich besonders dominant bei einer Polymerkonzentration von ca. 4 wt. % und relativ hohem SiO₂-Anteil (v. l. n. r.: 4 wt. %, „4 zu 2“; 4,1 wt. %, „4 zu 3“; 3,9 wt. %, „4 zu 3“)

Hierbei spielt eine Vielzahl von Faktoren eine Rolle. So scheint es vernünftig, dass der Dampfdruck des Lösungsmittels, die Temperatur der Lösung und die der Umgebung durch ihren Einfluss auf die Verfestigung der Faser ausschlaggebend sein können. Diese waren bei den verschiedenen Versuchen nahezu konstant, können beim direkten Vergleich der verschiedenen Zusammensetzungen also vernachlässigt werden.

Allerdings ist wahrscheinlich, dass der TEOS-Gehalt der Spinnlösung auf die Verfestigung der Fasern Einfluss nimmt. Untersuchungen der Fasern mit unterschiedlichem SiO_2 -Anteil zeigten, dass sich innerhalb der Fasern verschiedene Strukturen bemerkbar machen (Abb. 4.16).

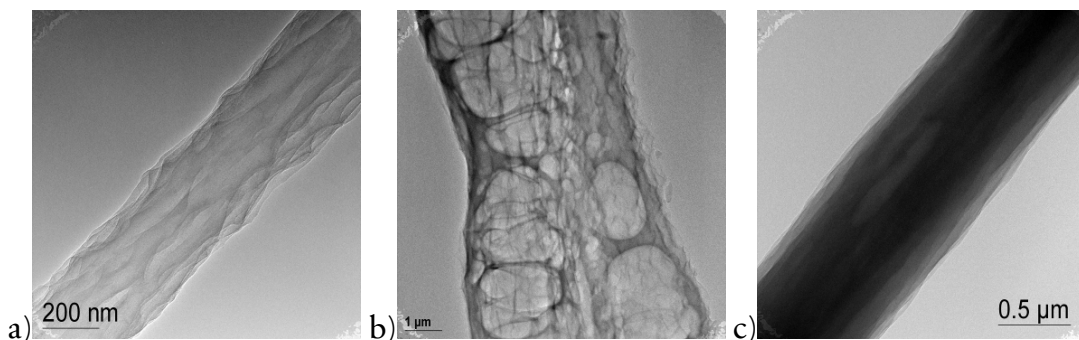


Abb. 4.16 TEM-Aufnahmen von Hybridfasern unterschiedlicher Zusammensetzung
a) Hybridfaser „4 zu 1“, lediglich die Oberfläche zeigt einen deutlichen Kontrast
b) Hybridfaser „4 zu 2“, mitunter fanden sich interkalierende Strukturen
c) Hybridfaser „4 zu 3“, die Fasern wiesen eine kompakte Struktur auf, bei der das Silizium auch im Inneren der Faser erkennbar war

Die Aufnahme der Fasern mit dem niedrigsten Silica-Anteil zeigt lediglich die Oberflächenstruktur gut kontrastiert, während sich mit steigendem TEOS-Gehalt mitunter interkalierende Strukturen wieder finden. Bei der Zusammensetzung „4 zu 3“ erkennt man am kontrastreichen Faserinneren deutlich, dass die gesamte Faser mit Silizium bestückt ist. Die Ausbildung von Silica im Inneren der Faser könnte den Kollaps der Faserhülle erschweren, was sich darin bemerkbar macht, dass lediglich Fasern mit rundem Querschnitt und demnach nur Poren des Typs B auf der Faser wieder finden. Bei den Fasern, wo nur die Hülle selbst das Silica-Gel beinhaltet, also die mit der Zusammensetzung „4 zu 1“ und ein Großteil der Fasern mit der Zusammensetzung „4 zu 2“ kann dagegen unter dem externen Druck kollabieren und es bilden sich Poren des Typs A aus.

Die TEOS-Konzentration könnte demnach über eine, sich während des Spinnprozesses ausbildende, interne Struktur Einfluss auf das Auftreten von kollabierten Fasern nehmen. Die Konzentration des Polymers in der Lösung spielt ebenfalls eine entscheidende Rolle. Ein Hinweis darauf lieferte das verhältnismäßig niedrig viskose System der Zusammensetzung „4 zu 3“ aus 2,9 %iger Lösung. Während die Ausbildung von Poren des Typs A bei höheren Konzentrationen derselben Zusammensetzung unterbunden wurde, bildete sich bei der dünnflüssigeren Lösung eine sichtbare Struktur an der Oberfläche aus, die Ähnlichkeit mit den Poren des Typs A aufwies (Abb. 4.17).



Abb. 4.17 Poren des Typs A bei einer gering konzentrierten Lösung (Zusammensetzung „4 zu 3“)

Die Gründe für einen Zusammenbruch der Fasern und damit für das Auftreten der Poren des Typs A sind demnach vorrangig in der Zusammensetzung und der Konzentration der Lösung zu suchen.

Während sich bei sehr hohem TEOS-Gehalt runde Fasern ohne Kollaps bilden, nimmt der Anteil der kollabierenden Fasern mit sinkendem TEOS-Gehalt zu. Bei weiterer Verdünnung der Lösungen verschiebt sich das jeweilige Regime zu einem höheren TEOS-Anteil. Sehr verdünnte Lösungen der geringsten TEOS-Konzentration lieferten relativ glatte, dünne Fasern, während die Fasern mit hohem TEOS-Gehalt nun zum Kollabieren neigten. Die Tendenz zum Kollaps der verdünnten Lösungen zeigte sich besonders ausgeprägt bei den vorhandenen *Beads*. Diese wiesen alle eine Form auf, die an „Rosinen“ erinnerte (Abb. 4.18).

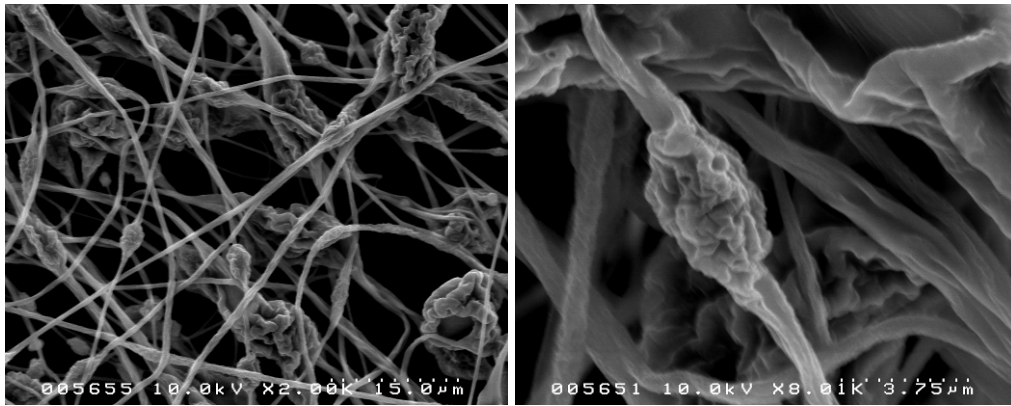


Abb. 4.18 Verdünnte Lösungen mit geringem SiO_2 -Anteil bildeten relativ glatte dünne Fasern aus, die *Beads* zeigen aber eine klare Tendenz zum Kollabieren und formen „Rosinen“.

Diese Beobachtung legt den Gedanken nahe, dass der Durchmesser der Fasern, bzw. der Durchmesser des *Jets* bei der Ausbildung einer Haut an der Oberfläche wichtig sein kann. Insbesondere sollte, neben den mechanischen Eigenschaften der sich ausbildenden Außenhaut, auch das Verhältnis der Dicke dieser Haut zum Durchmesser des *Jets* eine Rolle spielen. Je dicker die Haut bzw. je kleiner der Durchmesser des *Jets*, desto unwahrscheinlicher wird der Kollaps.

Niedrig konzentrierte Lösungen führen aufgrund der Viskositätserniedrigung zu einem kleineren Faserquerschnitt, der Kollaps kann nur bei Verdickungen auftreten. Eine Erhöhung des TEOS-Gehalts führt zunächst zu höheren Viskositäten der Lösung, der Kollaps kann nun stattfinden. Erhöht man den TEOS-Gehalt weiter, verhindert die innere Struktur der Fasern einen Zusammenbruch der Faser.

Ein ähnlicher Ansatz könnte auch für die Erklärung zum Auftreten der Bandstrukturen herangezogen werden. Voraussetzung ist bei beiden das schnelle Ausbilden einer Außenhaut und der Kollaps der Fasern unter externem Druck. Das Innere des *Jets* spielt hierbei aber mit Sicherheit die entscheidende Rolle. Nur, wenn der faserbildende Stoff, Polymer oder Füllstoffe wie TEOS, beweglich genug sind, um an die Außenhaut getragen zu werden und sich dort verfestigen, können sich überhaupt flache oder kollabierte Fasern ausbilden. Ist die Viskosität der Lösung im Inneren aber zu hoch, verdunstet das Lösungsmittel aus dem Innern heraus, ohne das Polymer an den Rand der Faser zu transportieren.

4.4.2 Modell zur Entstehung von Bandstrukturen oder faltigen Fasern

Zuletzt bleibt die Frage zu erörtern, warum sich, bei gleichem Modell, einmal Bänder ausbilden und einmal die gefundenen Fasern mit den ausgeprägten Poren- bzw. Kollaps-Strukturen. Hierbei könnte möglicherweise der Zeitpunkt des Einsetzens einer *Bending*-Instabilität eine wichtige Rolle spielen.

Der Spinnvorgang der CA/TEOS-Lösungen zeichnete sich durch eine wichtige Eigenschaft aus. Der *Jet* verlief über mehrere Zentimeter stabil geradlinig, bevor ein *Bending* auftrat, und es resultierten fast durchweg keine Bandstrukturen. BLACHUT et al. führten theoretische Berechnungen zum Zusammenbruch (makroskopischer) toroidaler Hohlkörper unter externem Druck durch [99]. Rein qualitativ könnte man einen *Jet* mit Außenhaut beim Elektrospinnen als gebogenen Hohlzylinder ansehen bzw. als Abschnitt eines hohlen Toroids mit sphärischer Grundfläche.

Die Berechnungen von BLACHUT et al. sagen für jedes Verhältnis des Radius' der Grundfläche (r) zur Schalendicke (t) einen Zusammenbruch des Hohlkörpers voraus, jedoch mit der Besonderheit, dass der Gesamtradius des Toroids (R) und damit die Krümmung einen signifikanten Einfluss auf die Art dieses Zusammenbruchs hat.

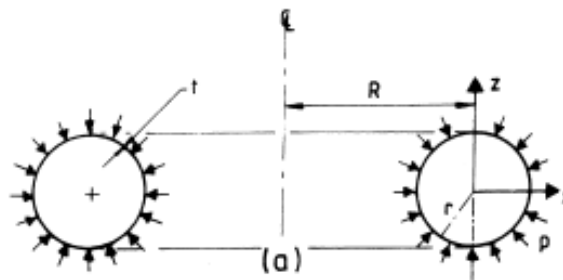


Abb. 4.19 Querschnitt durch einen hohlen toroidalen Körper mit sphärischer Grundfläche [99]
Die charakteristischen Größen sind die Schalendicke t , der Radius der Grundfläche r und der Radius des Toroids R . Der externe Druck wird mit p abgekürzt.

So konnten sie bei gegebenen mechanischen Parametern der Schale für den Quotienten (R/r) in Abhängigkeit des Verhältnisses (r/t) eine kritische Grenze ($(R/r)_c$) angeben. An dieser Grenze wechselt der Typus des Zusammenbruchs zwischen einem lokalen schlagartigen Einklappen der Schale von außen nach innen, der „*Bifurcation*“, und dem plastischen Kollaps der Schale zu flachen Querschnitten. Die Verformung der Schale zu flachen Strukturen tritt demnach besonders bei starker

Krümmung bzw. großer Schalendicke auf. Bei kleiner Gesamtkrümmung oder kleinen Schalendicken kommt es bevorzugt zur Einbuchtung der Schale.

In Bezug auf das Elektrosplennen könnte dies bedeuten, dass der Zeitpunkt eines *Bendings* ausschlaggebend ist. Zunächst bildet sich ein geradliniger *Jet* aus, d. h. die Krümmung des Strahl ist nicht vorhanden ($R \rightarrow \infty$). Findet der Kollaps der Außenhaut nun bereits statt, bevor ein *Bending* überhaupt auftritt, kommt es laut Vorhersage zur *Bifurcation*, dem lokalen Eindellen der äußeren Schale. Der weitere Zusammenbruch liefert möglicherweise die zusammengefalteten Fasern. Findet das *Bending* aber bereits zu einem Zeitpunkt statt, bei dem zwar eine Außenhaut gebildet wurde, der Kollaps der Faser aber noch nicht vollzogen wurde, beherrscht die starke Krümmung des *Jets* die Verformung des Faserquerschnitts und es resultieren Bänder (Abb. 4.20).

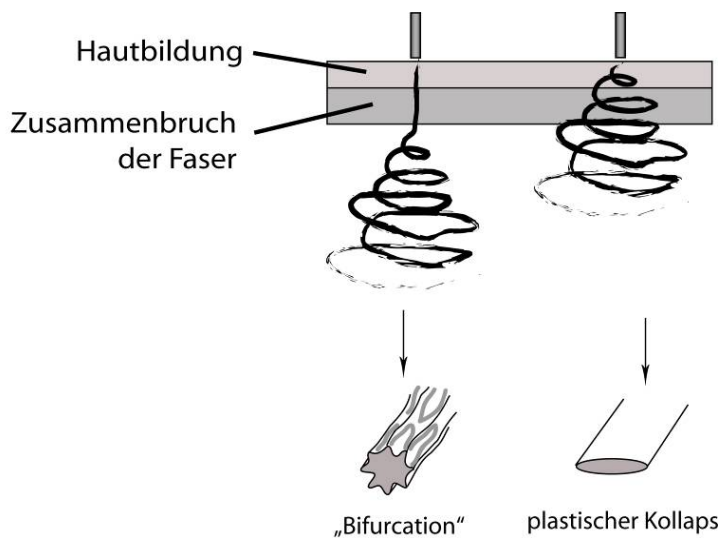


Abb. 4.20 Modellvorstellung zum Ausbilden faltiger Fasern (links) oder Bandstrukturen (rechts)

Diese Vorstellung ist lediglich als Modell zu betrachten, es scheint aber einsichtig, dass die Krümmung des *Jets* beim Ausbilden von Bändern eine Rolle spielen könnte. Die tatsächlichen Gegebenheiten bei der Hautbildung bezüglich der ausschlaggebenden Größen sind allerdings nicht zu bestimmen und ändern sich fortwährend. So verfestigt sich die Faser kontinuierlich, was die mechanischen Parameter beeinflusst, der Querschnitt des *Jets* nimmt ständig ab und auch die Dicke der Haut wird sicherlich nicht konstant bleiben. Als qualitative Erklärung, warum sich einmal keine Bänder ausbilden und einmal eben doch, obwohl beide Strukturen einen prinzipiell gleichen Vorgänger zu haben scheinen, kann dieses Modell jedoch dienen.

4.5 Strukturierte Titandioxid-Nanofasern (TiO_2)

Ein weiteres wichtiges oxidisches Material ist das Titandioxid (TiO_2). Neben der klassischen Verwendung als Weißpigment haben sich insbesondere Anwendungen ergeben, die auf der Lichtabsorption des TiO_2 im ultravioletten Bereich basieren. So findet es als UV-Blocker und als Photokatalysator weitreichende Anwendung. Die photokatalytische Wirkung leistet gute Dienste bei der Zersetzung von Schadstoffen und in bioziden Materialien. Eine weitere wichtige Anwendung könnte der Einsatz als Halbleitermaterial in Solarzellen sein. Der Prototyp der organischen Solarzelle, die „Grätzel-Zelle“ arbeitet mit organischen Farbstoffen an einer nanostrukturierten Titandioxidschicht. Hierbei wird der Farbstoff durch sichtbares Licht angeregt und Elektronen im angeregten Zustand vom LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) ins Leitungsband des oxidischen Halbleiters übertragen, was somit die Stromgewinnung ermöglicht. Eine Vergrößerung der Oberfläche des Halbleiters ermöglicht eine höhere Farbstoffdichte und damit eine effizientere Stromerzeugung. Eine große reaktive Oberfläche würde sich natürlich auch für die katalytische Wirkung von Titandioxid anbieten.

Wie die Untersuchungen an den Siliziumdioxid-Hybridfasern zeigten, lassen sich durch das Verspinnen von Celluloseacetat und einem Sol-Gel-*Precursor* Fasern mit ausgeprägten Oberflächenstrukturen herstellen. Dieses Prinzip der Faserstrukturierung, also der Faserkollaps in Kombination mit „*Breath Figures*“ des Sol-Gel-Übergangs, sollte auf ein vergleichbares System mit einem Titandioxid-*Precursor* übertragen werden. Falls dies möglich sein sollte, würde dies auch ein Indiz dafür sein, dass eine prinzipiell neue Strukturierungsmethode für elektrogesponnene Nanofasern gefunden werden konnte.

4.5.1 Herstellung und Charakterisierung von Celluloseacetat/Titandioxid- Hybridfasern

Zur Präparation von Titandioxid mittels Sol-Gel-Prozess wird meist der *Precursor* Titan(IV)isopropanolat ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) verwendet. Die ersten Versuche eine verspinnbare Lösung aus Celluloseacetat und $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ in einem Dichlormethan/Ethanol-Gemisch herzustellen, ergaben allerdings kein befriedigendes Ergebnis. Die Lösung härtete selbst bei sehr geringen Titan-Gehalten innerhalb weniger Sekunden zu einem Gel aus, was auf eine sehr schnelle Vernetzungsreaktion der *Precursor* und des Polymers zurück zu führen ist. Durch eine Ligandenaustauschreaktion mit Acetylacetonat konnte sehr einfach ein weniger reaktiver *Precursor* synthetisiert werden, das Titan(IV)diisopropoxy-diacetylacetonat ($\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{acac})_2$) (Abb. 4.21).

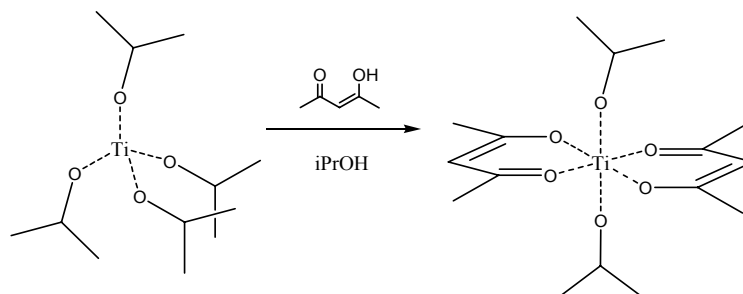


Abb. 4.21 Synthese des weniger reaktiven *Precursors* $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{acac})_2$

Die Lösungen, die mit dem modifizierten *Precursor* hergestellt worden waren, blieben auch über längere Zeit flüssig und konnten zu Fasern versponnen werden. Eine sauer katalysierte Hydrolyse, der Sol-Gel-Übergang und die Trocknung der Fasern konnten in Analogie zu den Siliziumdioxid-Hybridfasern durchgeführt werden. Die Konzentration des *Precursors* wurde bewusst sehr hoch gewählt, da geplant war, das Polymer lediglich zur Strukturierung beim Elektrosponnen zu verwenden und die Fasern im Nachhinein zu kalzinieren. Die *Precursor*-Konzentration lag bei 30 wt. %, die des Polymers bei 5,0 wt. %. Der hohe *Precursor*-Gehalt zeigte im Gegensatz zum TEOS eher eine Viskositätserniedrigung der Lösung, was dazu führte, dass die Lösungen auch mit dem sehr hohen Titan-Gehalt problemlos und homogen versponnen werden konnten. Man erhielt Fasern mit Durchmessern zwischen 300 Nanometern und zwei Mikrometern, der mittlere Faserdurchmesser lag bei 1,1 Mikrometern.

Die elektronenmikroskopische Analyse zeigte, dass sich hierbei tatsächlich strukturierte Hybridfasern aus Celluloseacetat und Titandioxid ergaben, wie sie auch bei den Silica-Fasern aufgetreten waren (Abb. 4.22).

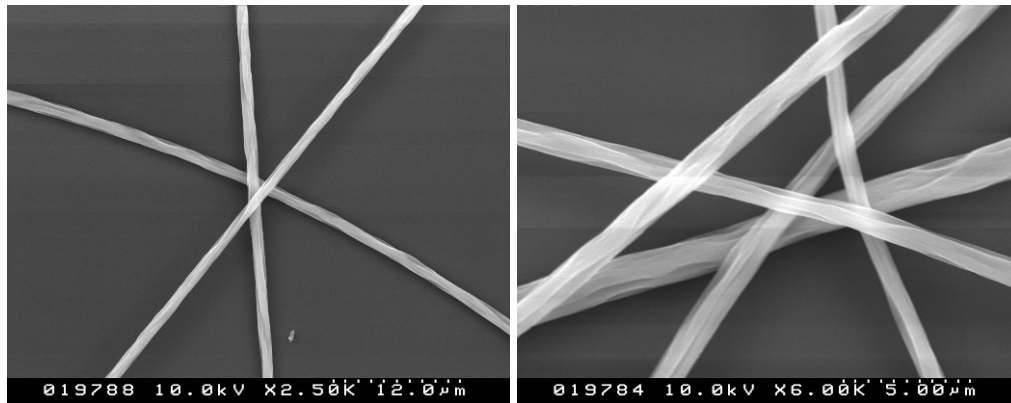


Abb. 4.22 Strukturierung der Hybridfasern aus Celluloseacetat und Titandioxid durch einen Kollaps der Faser während der Spinnvorgangs war erfolgreich. („*Breath Figures*“ konnten aufgrund der Beschichtung mit Gold und Kohlenstoff nicht gefunden werden, analog zu den Ergebnissen beschichteter SiO₂-Fasern, wo nach dem Beschichten nur noch vereinzelt diese kleinen flachen Poren sichtbar waren (vgl. Abb. 4.15).)

Sehr häufig fand sich auch eine Riefen-Struktur entlang der Faser, welche möglicherweise durch eine langsamere Verfestigung der kollabierenden Fasern zu erklären sind. Bei einer schnellen Verfestigung wird die Verstreckung der Struktur weitgehend unterbunden, es entstehen längliche Poren. Beim langsamen Aushärten können diese Unregelmäßigkeiten im Faserquerschnitt noch sehr weit verstreckt werden, was zu Längsriefen an der Faser führt (Abb. 4.23). Dass die Faser sich langsamer verfestigte, belegen weiterhin auch solche Bilder, bei denen übereinander liegende Fasern an der Kreuzungsstelle verformt waren und gegebenenfalls auch an der Oberfläche miteinander „verschmolzen“ waren (Abb. 4.24).

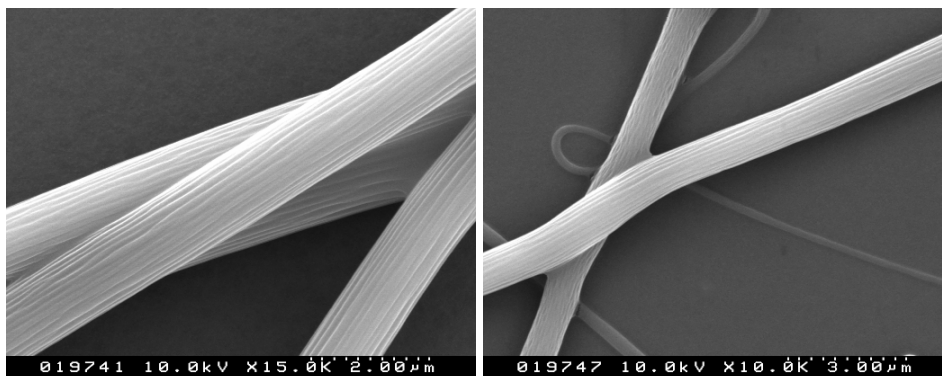


Abb. 4.23 Auftreten einer Riefenstruktur längs der Fasern, was vermutlich durch ein langsames Aushärten der Faser begünstigt wird.

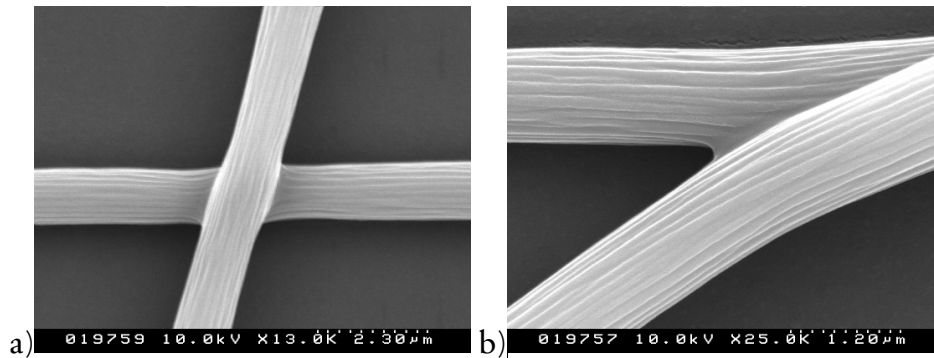


Abb. 4.24 Leichte Verformungen der Faser an den Kreuzungspunkten zweier Fasern (a) und vereinzelte miteinander verschmolzene Fasern (b) belegen eine weiche bzw. leicht feuchte Abscheidung der Hybridfasern beim Spinnprozess.

Ein weiteres auffälliges Merkmal der TiO_2 -Hybridfasern war, dass sich sehr häufig kurze Verzweigungen ausbildeten. Diese Verzweigungen wiesen nicht nur dieselbe Strukturierung auf wie die Hauptfaser, die beiden Strukturen gehen auch direkt ineinander über (Abb. 4.25). Dies lässt darauf schließen, dass die Verzweigungen zu einem ähnlichen Zeitpunkt ausgebildet werden wie der Kollaps der Fasern einsetzt.

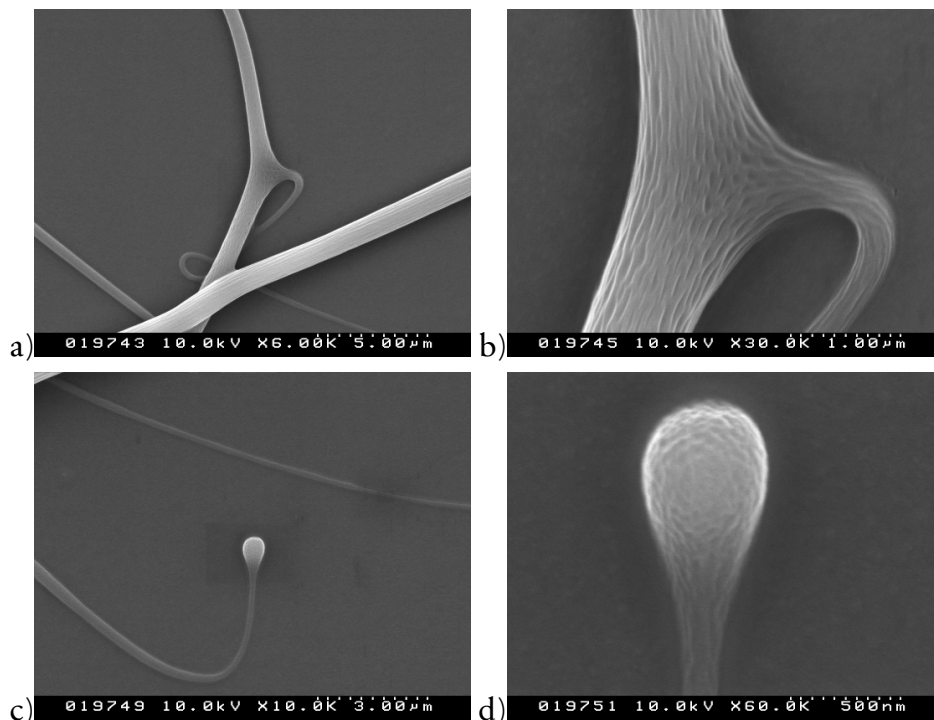


Abb. 4.25 Auftreten von Verzweigungen in den CA/ TiO_2 -Hybridfasern. Die Strukturierung der Faseroberfläche geht kontinuierlich von der Hauptfaser in die Verzweigung über (a, b) und setzt sich bis in die Spitze der seitlichen Faser fort (c, d).

Es bleibt festzuhalten, dass auch bei der Verwendung eines anderen Sol-Gel-*Precursors* Hybrid-Fasern mit kollabierter Morphologie und somit einer zusätzlichen Längs-Strukturierung der Oberfläche zugänglich sind. Die Fasern sollten im Anschluss zu reinen Titandioxid-Fasern umgewandelt werden. Sofern die Morphologie der Fasern auch bei rein oxidischen Fasern erhalten bleibt, könnte dies auch als eine neuartige Methode der Strukturierung rein anorganischer Fasern durch Elektrosinnen genutzt werden.

Die Fasermatten wurden hierzu nach dem Sol-Gel-Übergang einer Hochtemperatur-Behandlung unterzogen, was die Pyrolyse des Polymers und eine Kalzinierung der oxidischen Gele zu polykristallinen Materialien gewährleisten sollte.

4.5.2 Umwandlung der Hybridfasern in reine Titandioxid-Fasern

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) reiner Celluloseacetat-Fasern zeigte, dass das Polymer zwischen 270 °C und 450 °C unter Luft vollständig abgebaut wird. Der maximale Masseverlust lag bei 363 °C. Die mit $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{acac})_2$ versetzten Fasern lieferten mehrere scharfe Stufen im thermischen Abbau, von denen die letzte bei 300 °C lag. Ein leichter kontinuierlicher Gewichtsverlust findet aber auch bei höheren Temperaturen (500-700 °C) statt. Um das Polymer aus den Hybridfasern heraus zu pyrolysieren, wurden folglich Temperaturen oberhalb der 500 °C gewählt. Zum einen wurden die Fasern unter Luft bei 600 °C kalzinert, weitere Proben wurden bei Temperaturen über 800 °C behandelt. Die Röntgendiffraktogramme der resultierenden Proben sind in Abb. 4.26 dargestellt.

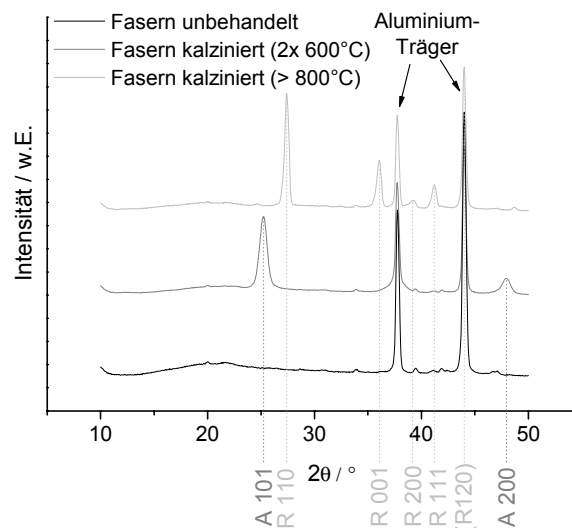


Abb. 4.26 Röntgendiffraktogramme der Titandioxid-Fasern
Die Reflexe konnten aufgrund von Lage und Intensitätsmuster eindeutig zugeordnet werden.
(A = Anatas, R = Rutil, Nummern = Miller'sche Indizes)

Die kalzinierten Proben zeigten eindeutig kristallines Verhalten. Während die Reflexe nach der Behandlung bei 600 °C der Anatas-Modifikation zugeordnet werden konnten, ließen sich die Fasern durch noch höhere Temperaturen eindeutig in die thermodynamisch stabile Rutil-Modifikation umwandeln. Die unbehandelten Titandioxid-Hybridfasern zeigten keinerlei kristallines Verhalten.

Die Kristallinität der Fasern machte sich allerdings auch in deren mechanischer Stabilität bemerkbar. So zeigten die Anatas-Fasern bereits relativ sprödes Bruch-Verhalten, die Rutil-Fasern zerfielen bereits bei leichter Beanspruchung zu einem feinen Pulver.

Die Analyse mittels Rasterelektronenmikroskopie belegt, dass die Morphologie der kollabierten Hybridfasern tatsächlich erhalten bleibt (Abb. 4.27Abb. 4.28). Sogar die Verzweigungen der Fasern konnten unbeschadet in reine Titandioxid-Strukturen umgewandelt werden. Wie die Bruchstelle in Abb. 4.27 a bereits erkennen lässt, bestehen die Anatas-Fasern aus sehr kleinen Partikeln bzw. Kristalliten, während die Kristalle bei den Rutil-Fasern deutlich gewachsen waren, was deutlich an der Morphologie der Faseroberfläche erkennbar ist.

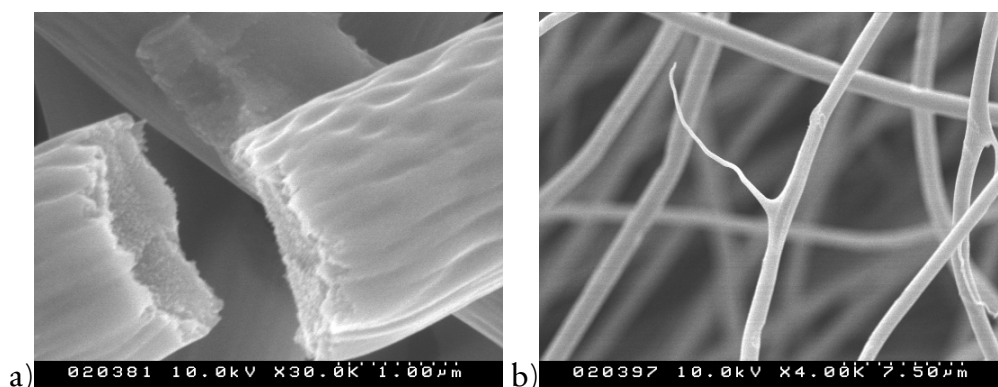


Abb. 4.27 SEM-Aufnahmen der Anatas-Fasern (nach Behandlung bei 600 °C, Luftatmosphäre)

Die Fasermorphologie (Poren, Verzweigungen) bleibt komplett erhalten. Die Bruchkante in (a) zeigt, dass das Innere der Faser aus kleinen Partikeln bzw. Kristalliten besteht.

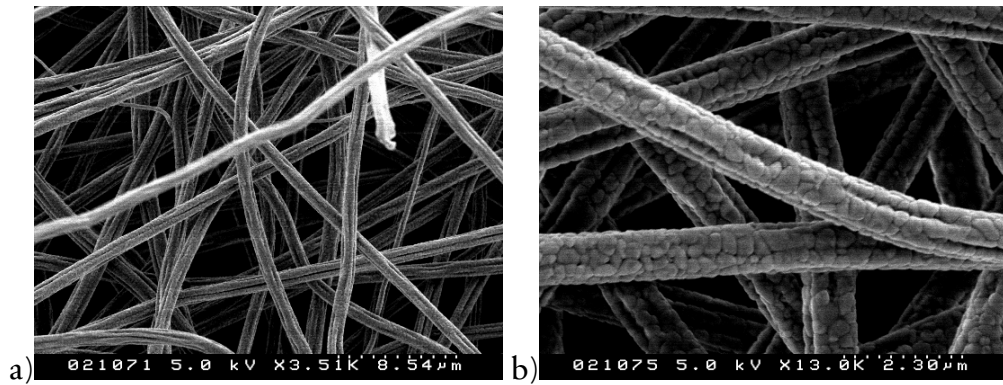


Abb. 4.28 SEM-Aufnahme der Rutil-Fasern (nach Behandlung bei $T > 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, Luftatmosphäre)
Auch hier bleibt die kollabierte Morphologie erhalten. Die Fasern bestehen nun aber aus größeren Kristallen

Auch bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde der polykristalline Charakter der Fasern deutlich. Sowohl bei den Anatas-Fasern als auch bei den Rutil-Fasern konnten die Kristallebenen innerhalb der Fasern aufgelöst werden (Abb. 4.29).

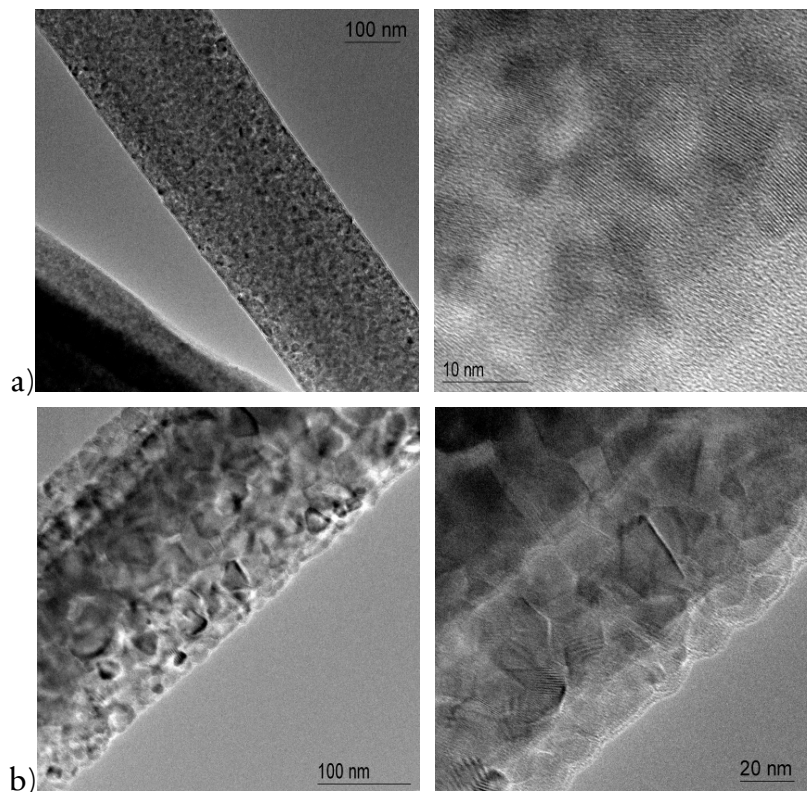


Abb. 4.29 TEM-Analyse der kalzinierten Fasern, es ist jeweils eine Übersichtsaufnahme (links) und eine hochaufgelöste Aufnahme der Kristalle (rechts) gezeigt.
a) Anatas-Fasern, die Kristallite sind vergleichsweise klein
b) Rutil-Fasern, die Kristallite sind stark angewachsen

Der Faserdurchmesser konnte, wie zuvor beim Siliziumdioxid, auch bei den Lösungen mit Titandioxid-*Precursor* über die Konzentration des Polymers geregelt werden. So resultierten bei einer Reduktion der Polymerkonzentration von 5,0 wt. % auf ca. 3,0 wt. % deutlich dünnere Fasern von wenigen hundert Nanometern Durchmesser.

4.5.3 Schlussfolgerungen (TiO_2)

Es konnte somit erfolgreich gezeigt werden, dass der strukturbildende Prozess, der bei den Silica-Hybridfasern aufgefallen war, auch auf verwandte Spinnssysteme übertragen werden kann. Neben den Entmischungsphänomenen und der Oberflächenstrukturierung durch kondensierte Tröpfchen an der Oberfläche der Faser während des Spinnvorgangs existiert somit eine neuartige Route zur Strukturierung elektrogesponnener Fasern. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich die Hybridfasern gezielt in die zwei wichtigsten Titandioxid-Modifikationen, Rutil und Anatas, überführen lassen, während die Morphologie kollabierter Fasern erhalten bleibt. Die kalzinierten Fasern erwiesen sich als polykristalline Strukturen. Reine Rutil-Fasern waren dabei allerdings so spröde, dass sie nicht als stabiles Vlies angesehen werden können. Eine Möglichkeit, die Fasern wieder mit mechanischer Stabilität auszustatten, könnte eine Beschichtung der Fasern sein. Beispielsweise könnte Poly-*para*-Xylylen (PPX) als mechanisch stabilisierende Hülle die rein anorganischen Fasern stützen.

4.6 Zusammenfassung zu den oxidischen Fasern

Das Projekt bezüglich der Hybridfasern aus einem Polymer und oxidischen Materialien basierte auf einer neuartigen Anwendung elektrogesponnener Nanofasern: Durch eine gezielte Materialwahl konnten spezifische Filter zur Anreicherung mariner Biopolymere hergestellt werden, welche das Vorbild der Natur, die Netzfiltierer, nachahmen und die Affinität der Exopolysaccharide zu Silicaten ausnutzen. Durch Optimierung der Faserdurchmesser gelang es mechanisch stabile Filter mit hoher spezifischer Filtereffizienz zu präparieren. Die Gelpartikel, welche bislang lediglich als Störfaktor innerhalb mariner Anlagen auffielen (z. B. als Matrix beim *Biofouling*), können so spezifisch abgetrennt und als Wertstoff angereichert werden. Eine großtechnische Produktion solcher Filter könnte laut ersten Schätzungen des Alfred-Wegener-Instituts in der industriellen Algenkultur zu einer Kostenersparnis von bis zu 20 % führen. Es konnte weiter erfolgreich gezeigt werden, dass diese Fasermatten auch direkt als bakteriophile Matrices eingesetzt werden können, welche gleichzeitig Biopolymere anreichern und somit sowohl das Wachstum schwer kultivierbarer Mikroorganismen fördern als auch eine schnellere Wirkstoffproduktion gewährleisten. Weitere Versuche, durch diese Hybridfasern bislang nicht kultivierbare Bakterien zu züchten und somit neue Pharmaka zu gewinnen, sind in Planung. Weiterhin sind Versuche zur Modifizierung der Präparationsroute geplant, um eine Spinnlösung auf Wasserbasis zu verwenden. Dies sollte eine weitere Kostenersparnis in der Produktion der Filter mit sich bringen.

Die auffällige Strukturierung der Fasern wurde genauer untersucht und ein neuartiges Modell zur Ausbildung großer Oberflächenporen entlang der Faser wurde vorgeschlagen. Die Übertragbarkeit dieser Strukturierungsmethode auf andere oxidische Stoffe konnte anhand des Titandioxids gezeigt werden. Die resultierenden Hybridfasern konnten durch thermische Behandlung in reine TiO_2 -Fasern, sowohl Rutil als auch Anatas, überführt werden, wobei die kollabierte Morphologie und somit die poröse Struktur der Fasern erhalten blieb.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, durch die gezielte Präparation strukturierter funktioneller Nanofasern, Materialien für die Verwendung in neuen Technologien zu schaffen. Neben der Verwendung leitfähiger elektrogesponnener Strukturen bei der alternativen Energiegewinnung durch Brennstoffzellen und in der Mikroelektronik lag ein weiterer Fokus auf der Anwendung von funktionalisierten Nanofasern innerhalb der Biotechnologie. In allen behandelten Themengebieten zeigte sich, dass die gezielt funktionalisierten Fasern sehr vielversprechende Materialien darstellen.

So konnte eine neue Präparationsroute für Kohlenstoff-Nanobürsten entwickelt und charakterisiert werden. Die Untersuchungen beinhalteten das Pyrolyse-Verhalten von Polyacrylnitril-Nanofasern, die Optimierung der Pyrolyse, um verhältnismäßig flexible Kohlenstoff-Nanofasern zu erhalten und die chemische Gasphasenabscheidung von Kohlenstoff an der Faser, was eine elektrische Leitfähigkeit gewährleistete. Durch das Wachstum von Kohlenstofffilamenten an Eisenoxid-Partikeln während der CVD wurde die spezifische Oberfläche der Nanofasern mehr als verdoppelt. Über diese Route sind nun flexible, leitfähige Kohlenstoffstrukturen zugänglich, die in ersten Tests gute bis sehr gute Eigenschaften für die Anwendung als Gasdiffusionsschicht in Brennstoffzellen zeigten. Die spezifische Oberfläche und das Verhalten der Fasermatten unter Kompressionsbelastung zeigten eine deutliche Verbesserung im Vergleich zu derzeit kommerziell verwendeten Gasdiffusionsschichten aus Kohlenstoff-Mikrofaser-Geweben. Eine Kombination der herkömmlichen Werkstücke mit den gefundenen Kohlenstoff-Nanobürsten bzw. den Kohlenstoff-Nanofasern mit Platinpartikeln sollte die Effizienz von Brennstoffzellen deutlich steigern können.

Nachdem die Voraussetzungen für eine Anwendung in Brennstoffzellen geschaffen wurden, werden nun Versuche zur tatsächlichen Anwendung, sowohl in Wasserstoff-Brennstoffzellen, als auch in bioelektrochemischen Brennstoffzellen, notwendig sein.

Es konnte weiterhin erfolgreich gezeigt werden, dass ein gezieltes Aufbringen der Fasern mittels Hochpräzisions-Elektrospinnen möglich ist, und damit durch Elektrospinnen Leiterbahnen „geschrieben“ werden können. Somit kann diese Arbeit auch für die Anwendung im Bereich der Mikroelektronik oder der Mikrofluidik interessante Ansätze liefern.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde eine vollkommen neue Technologie bedient, welche die Anreicherung mariner Biomasse durch Hybridfasern im Submikrometerbereich nutzt, um aus einem Störfaktor einen Wertstoff zu gewinnen. Die ersten Versuche zeigten, dass die neuen Filtermaterialien aus Hybridnanofasern auch im Bereich der biotechnologisch gewonnenen Wirkstoffe sehr großes Potenzial zeigen. Es konnte gezeigt werden, dass die großtechnische Produktion der spezifischen Filter prinzipiell möglich ist. Dennoch sollte die Präparation der Silica-Hybridfasern in Zukunft leicht abgeändert werden. So würde die Verwendung von wasserlöslichen Polymeren beim Spinnen sicherlich eine weitere Kostenabsenkung sowie eine Reduktion des Sicherheitsrisikos mit sich bringen. Die spätere Vernetzung des Siliziumdioxids und des Polymers sollte die Anwendung der Filter im wässrigen Medium ermöglichen. Sowohl Versuche hierzu als auch die mikrobiologische Evaluierung zur Kultur neuer Wirkstoff-Produzenten sind in Planung.

Ferner konnten weitere Erkenntnisse im Bereich des Elektrospinnens als Methode gewonnen werden. Neben den anfangs erwähnten Erweiterungen durch das Design der Gegenelektrode (Spinnen auf ein Nagelbett bzw. einen schnell rotierenden Teller) beinhaltet dies insbesondere eine neuartige Strukturierungsmethode für elektrogesponnene Fasern, welche den Kollaps des *Jets* unter externem Druck ausnutzt, um Einbuchtungen auf der Faser zu erzeugen. Eine Modellvorstellung zum Ursprung dieser Strukturen wurde dargelegt. Um diese Hypothese untermauern zu können, sollten nun weitere ausführlichere Untersuchungen durchgeführt werden. Es müsste hierbei geklärt werden, ob sich dieses Modell auch auf Spinnlösungen übertragen lässt, welche bereits dafür bekannt sind, Bandstrukturen auszubilden. Die Bildung von Bändern oder kollabierten Fasern in Abhängigkeit der angelegten Spannung, respektive dem Zeitpunkt, bei der die *Bending*-Instabilität einsetzt, sollte diesbezüglich aussagekräftig sein.

Es konnte am Beispiel des Titandioxids aber bereits gezeigt werden, dass sich die Struktur-Bildung auch auf andere oxidische Hybridfasern übertragen werden kann. Die Morphologie der Fasern blieb auch bei einer nachfolgenden Kalzinierung der Fasern zu rein oxidischen Strukturen erhalten. Somit waren oberflächenstrukturierte Fasern der beiden wichtigsten Titandioxid-Modifikationen zugänglich. Diese Fasern sollten nun auf mögliche Anwendungsgebiete untersucht werden (z. B. Photokatalyse und Photovoltaik).

6 Experimentelle Übersicht

Der experimentelle Teil gliedert sich zunächst anhand der wichtigen Komponenten Kohlenstoff bzw. Oxide auf und beschreibt die durchgeführten Experimente zu Präparation und Charakterisierung. Anschließend finden sich die Übersichten zu den verwendeten Chemikalien und Geräten.

6.1 Präparation und Charakterisierung (Kohlenstoff)

Die Versuchsübersicht behandelt sowohl das Ansetzen der Lösungen, das Elektrosponnen, die nachfolgende Behandlung und eine Angabe der verwendeten Analysemethoden. Sie werden anhand der versponnenen Lösungen sortiert:

- 1.) PAN Homopolymer ohne Zusätze
- 2.) P(AN-MA-IA) ohne Zusätze
- 3.) P(AN-MA-IA) + Fe(acac)₃
- 4.) P(AN-MA-IA) + Fe(NO₃)₃
- 5.) PAN + Fe(NO₃)₃
- 6.) PAN + Platin-Salze

6.1.1 PAN Homopolymer ohne Zusätze

Lösungen ansetzen

Zum Elektrosponnen von PAN wurden verschiedene Systeme getestet. Das Lösungsmittel war immer DMF, das Molekulargewicht und die Konzentration der Lösung wurde in folgender Weise variiert:

M_w: 85.000 g/mol, 150.000 g/mol, 210.000 g/mol, 500.000 g/mol

c: 6,0 bis 15,0 wt. %

Bei der Herstellung der Lösungen mussten diese mitunter einige Stunden durch Ultraschall und leichtes Erwärmen behandelt werden, bis das Polymer vollständig in Lösung ging.

Elektrosponnen

Die Spinnversuche wurden jeweils auf 15-20 cm Abstand durchgeführt, die Spannung und die Flussrate wurden jeweils so eingestellt, dass der *Jet* stabil blieb, und gegebenenfalls angepasst. Die besten Ergebnisse lieferten die Lösungen zwischen 7,0

und 10,0 wt. % mit Molekulargewichten 210.000 g/mol und 500.000 g/mol. Niedrigere Konzentrationen bzw. kleinere Molekulargewichte ergaben Fasern mit *Beads*. Der Spinnvorgang verlief sehr konstant und es fiel auf, dass der besponnene Bereich der Gegenelektrode ungewöhnlich groß war. Somit konnten problemlos sehr stabile selbsttragende Fasermatten auf Aluminiumrahmen mit Kantenlängen von über 10 cm hergestellt werden. Die Fasern wiesen stets eine hohe Zugfestigkeit auf. Über die Konzentration bei 210.000 g/mol konnte der Faserdurchmesser zwischen ca. 200-500nm (7 wt. %) und 300-600 nm (8 wt. %) eingestellt werden. Mit höherer Konzentration ergaben sich unregelmäßigere Fasermatten mit größeren Faserdurchmessern.

Die Gegenelektroden wurden je nach Bedarf variiert:

glatte Aluminium-Folie	kompakte Fasermatten, homogen verteilt
geknitterte Aluminium-Folie	lockere Fasermatten, inhomogen verteilt
Aluminium-Rahmen (statisch)	selbsttragende Faservliese, leicht ablösbar
Nagelbett	Orientierung der Fasern in regelmäßigem Muster

Die resultierenden Fasern wurden mittels optischer Mikroskopie, SEM, ATR-IR-Spektroskopie, DSC, TGA und Röntgenbeugung untersucht.

PAN-Pyrolyse

Die Pyrolyse der Fasern wurde ausführlich untersucht. Hierzu wurden verschiedene elektrogesponnene Fasern, mit und ohne Voroxidation, bei unterschiedlichen Temperaturen (150 °C bis 1000 °C) und unter verschiedenen Atmosphären (N₂, Luft, Ölpumpen-Vakuum) behandelt. Weiterhin wurden die Heizraten bei der Voroxidation (2 K/min bis 10 K/min) und bei der Carbonisierung (5 K/min bis 10 K/min) variiert. Als Unterlage dienten Korund-Schiffchen oder Silizium-*Wafer*.

Die resultierenden Fasern wurden mittels optischer Mikroskopie, SEM, und teilweise mittels ATR-IR-Spektroskopie, Raman-Streuung und Röntgenbeugung untersucht.

Ein angekoppeltes FT-IR-Spektrometer erlaubte die Analyse der Pyrolyse-Gase in der TGA. Die Analyse der Kondensationsprodukte wurde für unbehandelte Fasern, voroxidierte Fasern (10 K/min, N₂) und während der Voroxidation (90 min RT → 200 °C + 60 min 200 °C, synth. Luft) durchgeführt.

Ergebnisse: Vorgänge während der PAN-Pyrolyse, flexible Kohlenstoff-Fasermatten (vgl. Abschnitte 3.2 bis 3.4)

6.1.2 P(AN-MA-IA) ohne Zusätze

Lösungen ansetzen

Die Konzentrationen wurden in Analogie zum Homopolymer verwendet (7 wt. % bis 15 wt. %). Da das Polymer in Faserform vorlag, saugte es normalerweise das Lösungsmittel auf, ohne dabei in Lösung zu gehen. Es resultierte ein klebriger Klumpen aus Fasern. Durch vorheriges Zerschneiden der Polymerfasern konnte dieses Problem umgangen werden und man erhielt homogene Polymerlösungen. Gegebenenfalls musste Ultraschall- und Wärmebehandlung herangezogen werden, um homogene Lösungen zu erhalten.

Elektrospinnen

Die Spinnversuche wurden jeweils auf 15-20 cm Abstand durchgeführt, die Spannung und die Flussrate wurden jeweils so eingestellt, dass der *Jet* stabil blieb, und gegebenenfalls angepasst. Der Spinnvorgang verlief vollkommen analog zum Homopolymer und lieferte zum Homopolymer (210.000 g/mol) vergleichbare Ergebnisse.

Die Gegenelektroden wurden je nach Bedarf variiert:

glatte Aluminium-Folie	kompakte Fasermatten, homogen verteilt
geknitterte Aluminium-Folie	lockere Fasermatten, inhomogen verteilt
Aluminium-Rahmen (statisch)	selbsttragende Faservliese, leicht ablösbar

Die resultierenden Fasern wurden mittels optischer Mikroskopie, SEM, ATR-IR-Spektroskopie, TGA und DSC untersucht.

P(AN-MA-IA)-Pyrolyse

Die Pyrolyse der Fasern wurde lediglich qualitativ untersucht. Hierzu wurde die Pyrolyse verschiedener elektrogewebener Fasern, mit und ohne Voroxidation, in Anlehnung an die besten Ergebnisse der Pyrolyse des Homopolymers, durchgeführt. Als Unterlage dienten Korund-Schiffchen oder Silizium-*Wafer*.

Die resultierenden Fasern wurden mittels optischer Mikroskopie und SEM untersucht.

Ergebnisse: Handhabung der Copolymer-Pyrolyse, flexible Kohlenstofffasermatten

6.1.3 P(AN-MA-IA) + Fe(acac)₃

Lösungen ansetzen

Es konnten Lösungen mit einem Polymeranteil von 7 bis 15 wt. % und einem *Precursor*-Anteil von bis zu 7 wt. % hergestellt und mehr oder weniger problemlos versponnen werden. Da das Polymer in Faserform vorlag, saugte es normalerweise das Lösungsmittel auf, ohne dabei in Lösung zu gehen. Es resultierte ein klebriger Klumpen aus Fasern. Durch vorheriges Zerschneiden der Polymerfasern konnte dieses Problem umgangen werden und man erhielt homogene orangerote Polymerlösungen. Gerade die Lösungen höherer *Precursor*-Konzentrationen verfestigten sich relativ schnell durch Gel-Bildung. Das Erwärmen der Lösungen beschleunigte diesen Prozess, was das Auflösen des Polymers erschwerte.

Elektrospinnen

Die Spinnversuche wurden jeweils auf 15-20 cm Abstand durchgeführt, die Spannung und die Flussrate wurden jeweils so eingestellt, dass der *Jet* stabil blieb, und gegebenenfalls angepasst. Da der besponnene Bereich bei den dotierten Systemen zwischen „fokussiert“ und „völlig ungerichtet“ variierte, wurde dazu übergegangen, die Fasern auf einem mit mäßiger Geschwindigkeit (1000 U/min) rotierenden Rahmen aufzuwickeln. Beide Extremfälle führten somit zu homogenen selbsttragenden Faservliesen.

Die resultierenden Fasern wurden mittels optischer Mikroskopie, SEM, TEM und TGA (N₂, H₂) untersucht.

Nachfolgende Behandlung

Die nachfolgende Behandlung sollte zu Kohlenstoffbürsten führen. Sie setzte sich aus verschiedenen Schritten zusammen. Als Unterlage dienten Korund-Schiffchen oder Silizium-*Wafer*.

- 1.) Heizen RT → 200 °C (90 min, Luft)
- 2.) Voroxidation bei 200 °C (60 bis 90 min, Luft)
- 3.) Heizen 200 °C → 550 °C (35 bis 80 min, Argon)
- 4.) Reduktion 550 °C (15 bis 30 min, H₂)

Beim Atmosphärenwechsel muss darauf geachtet werden, dass keine explosiven Gasgemische entstehen (Spülen mit Inertgas).

Bereits vor der Reduktion lagen keine zusammenhängenden Fasern mehr vor, weshalb die nachfolgenden Schritte (Carbonisierung und CVD) nicht durchgeführt wurden.

Die resultierenden Fasern der einzelnen Stufen wurden mittels optischer Mikroskopie und SEM untersucht.

Ergebnisse: Gelbildung, Verflüchtigung des *Precursors*, Zersetzung der Fasermatte
System nicht geeignet für Kohlenstoff-Nanobürsten
(vgl. Abschnitt 3.5.2)

6.1.4 P(AN-MA-IA) + Fe(NO₃)₃

Lösungen ansetzen

Es konnten Lösungen mit einem Polymeranteil von 7 bis 15 wt. % und einem *Precursor*-Anteil von bis zu 5 wt. % hergestellt und mehr oder weniger problemlos versponnen werden. Da das Polymer in Faserform vorlag, saugte es normalerweise das Lösungsmittel auf, ohne dabei in Lösung zu gehen. Es resultierte ein klebriger Klumpen aus Fasern. Durch vorheriges Zerschneiden der Polymerfasern konnte dieses Problem umgangen werden und man erhielt homogene Polymerlösungen. Das Eisennitrat löst sich relativ schlecht in DMF, die Lösungen neigten aber weniger zur Gelbildung wie die des Acetylacetonats. Es ergaben sich tiefrote Lösungen. Bei *Precursor*-Konzentrationen oberhalb von 5 wt. % bildete sich ein heller Bodensatz.

Elektrospinnen

Die Spinnversuche wurden jeweils auf 15-20 cm Abstand durchgeführt, die Spannung und die Flussrate wurden jeweils so eingestellt, dass der *Jet* stabil blieb, und gegebenenfalls angepasst. Da der besponnene Bereich bei den dotierten Systemen zwischen „fokussiert“ und „völlig ungerichtet“ variierte, wurde dazu übergegangen, die Fasern auf einem mit mäßiger Geschwindigkeit (1000 U/min) rotierenden Rahmen aufzuwickeln. Beide Extremfälle führten somit zu homogenen selbsttragenden Faservliesen.

Die resultierenden Fasern wurden mittels optischer Mikroskopie, SEM, TEM und TGA (N₂, H₂) untersucht.

Nachfolgende Behandlung

Die nachfolgende Behandlung sollte zu Kohlenstoffbürsten führen. Sie setzte sich aus verschiedenen Schritten zusammen.

- 1.) Heizen RT \rightarrow 200 °C (60 bis 90 min, Luft)
- 2.) Voroxidation bei 200 °C (60 min, Luft)
- 3.) Heizen 200 °C \rightarrow 250 °C (30 min, Argon)
- 4.) Reduktion 250 °C (15 bis 60 min, H₂)
- 5.) Heizen 250 °C \rightarrow 700 bzw. 800 °C (120 min, Argon)
- 6.) Carbonisierung 700 bzw. 800 °C (0 bis 60 min, Argon)
- 7.) CVD 700 bzw. 800 °C (5 bis 30 min, Argon + n-Hexan)

Beim Atmosphärenwechsel muss darauf geachtet werden, dass keine explosiven Gasgemische entstehen (Spülen mit Inertgas).

Die resultierenden Fasern der einzelnen Stufen wurden mittels optischer Mikroskopie, SEM, XRD, qualitativer Leitfähigkeitsmessung, Raman-Streuung und teilweise mittels TEM und SQUID untersucht.

Ergebnisse: Entwicklung und Charakterisierung einer neuartigen Route zu Kohlenstoffnanobürsten, zwischenzeitlich Polymernanofasern mit superparamagnetischem Verhalten, elektrisch leitfähige Kohlenstoffnanobürsten mit ferromagnetischem Verhalten. Das mechanische Verhalten war noch nicht optimal. (vgl. Abschnitte 3.5.3 bis 3.6.2)

6.1.5 PAN + Fe(NO₃)₃

Lösungen ansetzen

Es wurden Lösungen mit einem Polymeranteil von 10 wt. % und einem *Precursor*-Anteil von bis zu 3,6 wt. % hergestellt und problemlos versponnen. Das Eisennitrat löst sich relativ schlecht in DMF, die Lösungen neigten aber weniger zur Gelbildung wie die des Acetylacetonats. Es resultieren tiefrote Lösungen.

Elektrospinnen

Die Spinnversuche wurden jeweils auf 15-20 cm Abstand durchgeführt, die Spannung und die Flussrate wurden jeweils so eingestellt, dass der *Jet* stabil blieb, und gegebenenfalls angepasst.

Die Gegenelektroden wurden je nach Bedarf variiert:

glatte Aluminium-Folie	kompakte Fasermatten, homogen verteilt
geknitterte Aluminium-Folie	lockere Fasermatten, inhomogen verteilt
Aluminium-Rahmen (rotierend)	selbsttragende Faservliese, leicht ablösbar
Aluminium-Lochblech	Fasermatten mit dichteren und weniger dichten Bereichen
Kohlenstofffasergewebe	dünne homogene Fasermatten, optimal für weitere thermische Behandlung direkt auf dem Substrat

Die resultierenden Fasern wurden mittels optischer Mikroskopie, SEM und TEM untersucht.

Hochpräzisionselektrospinnen (HIPE)

Die Versuche zum Hochpräzisionselektrospinnen wurden von JACOB BELARDI während seiner Diplomarbeit durchgeführt [47].

Hierzu diente eine Lösung aus 10 wt. % PAN (210.000 g/mol) und 5 wt. % Eisen(III)nitrat in DMF. Es zeigte sich, dass die Lösung relativ schwierig zu verspinnen war. Bei zu hohen Betriebsspannungen trocknete der Jet sofort ein, bei niedrigen Spannungen riss er ab. Bei hohen Abständen bei der Initialisierung war die nötige Anfangsspannung so hoch, dass der Jet sofort eintrocknete. Ein längeres Stehen lassen des Tropfens ohne einen Jet veränderte die Eigenschaften der Lösung in dem Maße, dass sich kein stabiler Jet mehr erzeugen ließ und der Tropfen komplett abgestreift werden musste. Es war also nötig, den Spinnvorgang direkt nach Erzeugung des Tropfens zu starten.

Abstand und Spannung wurden in großen Bereichen variiert (0.5 - 16 mm, 0.3 – 3 kV). Zur Initialisierung waren kleine Abstände (0,5-0,8 mm) und recht große Spannungen (1,8 bis 2,0 kV) nötig. Wenn der Jet einmal lief musste die Spannung schlagartig reduziert werden ($U < 1,0$ kV). Außerdem wurde untersucht, wie weit die Spannung während des Spinnvorgangs abgesenkt werden konnte, ohne dass der *Jet* abreißt. So konnte der Spinnprozess bei 2,2 mm Distanz und 0,35 kV stabil laufen.

Ergebnisse: es ist möglich, die *Precursor*-Lösungen definiert abzuscheiden und nachher zu leitfähigen Strukturen umzuwandeln (vgl. Abschnitt 3.6.5)

Nachfolgende Behandlung

Die nachfolgende Behandlung sollte zu Kohlenstoffbürsten führen. Sie setzte sich aus verschiedenen Schritten zusammen, welche die Ergebnisse der Copolymer-Fasern als Grundlage hatten.

- 1.) Heizen RT \rightarrow 200 °C (90 min, Luft)
- 2.) Voroxidation bei 200 °C (60 min, Luft)
- 3.) Heizen 200 °C \rightarrow 250 °C (30 min, Argon)
- 4.) Reduktion 250 °C (60 min, H₂)
- 5.) Heizen 250 °C \rightarrow 800 °C (120 min, Argon)
- 6.) CVD 800 °C (15 bis 30 min, Argon + n-Hexan)

Beim Atmosphärenwechsel muss darauf geachtet werden, dass keine explosiven Gasgemische entstehen (Spülen mit Inertgas).

Als Trägermaterialien dienten entweder Silizium-*Wafer*, Korund-Schiffchen oder Kohlenstofffaser-Gewebe.

Die resultierenden Kohlenstoffbürsten wurden mittels optischer Mikroskopie, SEM, TEM, XRD und qualitativer Leitfähigkeitsmessung untersucht.

Die Analyse der mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Kohlenstoffbürsten wurde von DR. P. GRASSINI (SAATI Group, Italien) wie folgt durchgeführt:

- 1.) Dicke der Probe vorher unter konstanter Kompressionsbelastung ($F = 6 \text{ N}$, $A = 4 \text{ cm}^2$)
- 2.) *Stress-Strain*-Verhalten der Kompression und Schichtwiderstand ($I = 1 \text{ A}$, Goldelektroden, MilliOhm Meter Chroma 16502)
- 3.) Dicke der Probe nachher unter konstanter Kompressionsbelastung ($F = 6 \text{ N}$, $A = 4 \text{ cm}^2$)

Ergebnisse: flexible elektrisch leitfähige Kohlenstoffnanobürsten, sehr vielversprechende Materialien für GDL in Wasserstoff-Brennstoffzellen. (vgl. Abschnitte 3.6.3 und 3.6.4)

6.1.6 Optimierte Arbeitsvorschrift für Kohlenstoff-Nanobürsten

Eine Lösung mit 10 wt. % PAN (210.000 g/mol) und 3,3 – 5,0 wt. % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in DMF liefert bei stabilen Spinnbedingungen Fasern mit ca. 300 bis 600 Nanometern Durchmesser. Als Gegenelektrode sollte ein Kohlenstofffaser-Gewebe der Fa. Seal verwendet werden. Durch die Pyrolyse direkt auf einem solchen Kohlenstoffgewebe ergeben sich sehr dünne homogene Kohlenstofffaser-Vliese, die während der Pyrolyse nicht zu Schaden kommen und eine gleichmäßige CVD gewährleisten.

Die Entwicklung zu Kohlenstoffbürsten erfolgt über:

- 1.) Heizen RT \rightarrow 200 °C (90 min, Luft)
- 2.) Voroxidation bei 200 °C (60 min, Luft)
- 3.) Heizen 200 °C \rightarrow 250 °C (30 min, Argon)
- 4.) Reduktion 250 °C (60 min, H_2)
- 5.) Heizen 250 °C \rightarrow 800 °C (120 min, Argon)
- 6.) CVD 800 °C (20 min, Argon + n-Hexan)

6.1.7 PAN + Platin-Salze

Lösungen ansetzen

Es wurden Lösungen mit einem Polymeranteil von 7 bis 10 wt. %, welche mit den *Precursor*-Salzen $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ bzw. $\text{Pt}(\text{acac})_2$ gesättigt waren, hergestellt und problemlos versponnen. Gegebenenfalls musste Ultraschall- und Wärmebehandlung herangezogen werden, um homogene Lösungen zu erhalten.

Elektrospinnen

Die Spinnversuche wurden jeweils auf 15-20 cm Abstand durchgeführt, die Spannung und die Flussrate wurden jeweils so eingestellt, dass der *Jet* stabil blieb, und gegebenenfalls angepasst.

Die Gegenelektroden wurden je nach Bedarf variiert:

glatte Aluminium-Folie	kompakte Fasermatten, homogen verteilt
rotierender Zylinder	parallel orientierte Fasern

Die resultierenden Fasern wurden mittels optischer Mikroskopie, SEM und TEM untersucht.

Nachfolgende Behandlung

Die nachfolgende Behandlung sollte zu Kohlenstoffbürsten führen. Sie setzte sich aus verschiedenen Schritten zusammen.

- 1.) Heizen RT \rightarrow 150 °C (45 min, Luft)
- 2.) Reduktion bei 150 °C (60 min, H₂)
- 3.) Heizen 150 °C \rightarrow 200 °C (20 min, Argon)
- 4.) Voroxidation bei 250 °C (60 min, Luft)
- 5.) Heizen 250 °C \rightarrow 800 °C (120 min, Argon)
- 6.) CVD 850 °C (20 min, Argon + n-Hexan)

Beim Atmosphärenwechsel muss darauf geachtet werden, dass keine explosiven Gasgemische entstehen (Spülen mit Inertgas).

Die resultierenden Kohlenstofffasern wurden mittels optischer Mikroskopie, SEM TEM und qualitativer Leitfähigkeitsmessung untersucht.

Ergebnisse: Während der Reduktion entstanden kleine Platinpartikel im Inneren und größere Platin-Agglomerate an den Oberflächen der Fasern. Durch Carbonisierung und CVD von Kohlenstoff entstanden flexible elektrisch leitfähige Kohlenstoffnanofasern, in deren Kern voneinander separierte Platin-Nanopartikel vorlagen (ca. 6 nm). Die Schale der Fasern bildet eine elektrisch leitfähige Kohlenstoff-Hülle. An den Fasern gab es bisweilen Erhebungen, die als inhomogen abgeschiedener Kohlenstoff identifiziert wurden (vgl. Abschnitt 3.7).

6.2 Präparation und Charakterisierung (Oxide)

Die Versuchsübersicht behandelt sowohl das Ansetzen der Lösungen, das Elektrosponnen, die nachfolgende Behandlung und eine Angabe der verwendeten Analysemethoden. Sie werden anhand der versponnenen Lösungen sortiert:

- 1.) Celluloseacetat ohne Zusätze
- 2.) Celluloseacetat mit TEOS
- 3.) Celluloseacetat mit $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$
- 4.) Celluloseacetat mit $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{acac})_2$

6.2.1 Celluloseacetat ohne Zusätze

Lösungen ansetzen

Es wurden verschiedene Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen zwischen 3,0 und 6,0 wt. % angesetzt. Als Lösungsmittel war stets ein Gemisch aus Dichlormethan und Ethanol (Gewichtsanteile 95:5) verwendet.

Bei der Herstellung der Lösungen mussten diese mitunter einige Stunden durch Ultraschall und leichtes Erwärmen behandelt werden, bis das Polymer vollständig in Lösung ging.

Elektrosponnen

Die Spinnversuche wurden jeweils auf 15-20 cm Abstand durchgeführt, die Spannung und die Flussrate wurden jeweils so eingestellt, dass der *Jet* stabil blieb, und gegebenenfalls angepasst. Es resultierten bei allen Konzentrationen Fasern mit *Beads*. Zumindest die *Beads* zeigten immer ein kollabiertes Aussehen, teilweise fand sich auch entlang der Fasern eine kollabierte Morphologie.

Die Gegenelektroden wurden je nach Bedarf variiert:

glatte Aluminium-Folie	kompakte Fasermatten, homogen verteilt
rotierender Teller	tangential orientierte Fasern
Aluminium-Lochblech	Fasermatten mit dichteren und weniger dichten Bereichen

Nachfolgende Behandlung

Zum Vergleich der reinen Polymerfasern mit den Hybridfasern wurden auch sie einer nachträglichen Behandlung unterzogen. Um die Fasermatten hierbei besser handhaben zu können wurde ein Polymerfilm als Rahmen um einen Bereich von ca.

4 x 4 cm² gezeichnet. Hierzu wurde eine Celluloseacetat-Lösung (5 wt. %) mit einer Spritze gezielt aufgebracht und bei Raumtemperatur eintrocknen gelassen. Die Rahmen gaben den Fasermatten die nötige Stabilität, um auch nach nasschemischer Behandlung nicht zu verkleben.

Es folgte die Benetzung mit verdünnter Salzsäure (0,1 – 0,01 M) und die anschließende thermische Behandlung der Fasermatte bei 80 °C über mehrere Stunden (solange, bis die Fasermatten getrocknet waren).

Die resultierenden Fasern wurden mittels optischer Mikroskopie, SEM, EDX und ATR-IR-Spektroskopie untersucht.

6.2.2 Celluloseacetat mit TEOS

Lösungen ansetzen

Als Lösungsmittel wurde generell ein Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Ethanol (Gewichtsanteile 95:5) verwendet. Die Polymerkonzentration betrug zwischen 2,0 wt. % und 5,0 wt. %. Der *Precursor* TEOS wurde als flüssiger Reinstoff in verschiedener Menge zugefügt. In Bezug auf das Endprodukt SiO₂ wurden Polymer/Silica-Massenverhältnisse von 4:1, 4:2 und 4:3 eingestellt. Dies entspricht folgenden Polymer/*Precursor*-Verhältnissen:

$m_{\text{CA}}:m_{\text{SiO}_2}$	$m_{\text{CA}}:m_{\text{TEOS}}$
4:1	1:0,87
4:2	1:1,72
4:3	1:2,63

Zunächst fällt in der Lösung ein milchiger Niederschlag aus, der durch kräftiges Schütteln aber wieder in Lösung gebracht werden kann. Die Lösungen bleiben auch über mehrere Tage dünnflüssig.

Elektrospinnen

Die Spinnversuche wurden jeweils auf 15-20 cm Abstand durchgeführt, die Spannung und die Flussrate wurden jeweils so eingestellt, dass der *Jet* stabil blieb, und gegebenenfalls angepasst. Auffällig war, dass der *Jet* verhältnismäßig lange Zeit geradlinig verlief. Die Spannung wurde stets anhand dieses markanten Verhaltens möglichst gering gehalten, um diesen stabilen geraden *Jet* zu erhalten.

Die Gegenelektroden wurden je nach Bedarf variiert:

glatte Aluminium-Folie	kompakte Fasermatten, homogen verteilt
Aluminiumrahmen (statisch)	selbsttragende Faservliese, leicht ablösbar
Aluminium-Lochblech	Fasermatten mit dichteren und weniger dichten Bereichen

Die resultierenden Fasern wurden mittels optischer Mikroskopie, SEM und TEM untersucht.

Nachfolgende Behandlung

Dies beinhaltete eine Benetzung mit verdünnter Salzsäure (0,1 – 0,01 M) und die anschließende thermische Behandlung der Fasermatte bei 80 °C über mehrere Stunden (solange, bis die Fasermatten getrocknet waren).

Um die Fasermatten hierbei besser handhaben zu können wurde ein Polymerfilm als Rahmen um einen Bereich von ca. 4 x 4 cm² gezeichnet. Hierzu wurde eine Celluloseacetat-Lösung (5 wt. %) mit einer Spritze gezielt aufgebracht und bei Raumtemperatur eintrocknen gelassen. Die Rahmen gaben den Fasermatten die nötige Stabilität, um auch nach nasschemischer Behandlung nicht zu verkleben.

Die resultierenden Fasern wurden mittels optischer Mikroskopie, SEM und TEM EDX und teilweise XPS, XRD, ATR-IR-Spektroskopie untersucht.

Anwendungsversuche

Die Versuche zur Anwendung wurden allesamt von DR. CHRISTOF BAUM und seinen Mitarbeitern am Alfred-Wegener-Institut in Bremerhaven durchgeführt. Diese beinhalteten Anreicherungsversuche von marinen Gelpartikeln durch Filtration der sterilen Testlösung (Zusammensetzung entsprechend den natürlichen Gegebenheiten im Meerwasser) und biologische Begleituntersuchungen zur Kultur schwer kultivierbarer Mikroorganismen am Beispiel von *Pseudoalteromonas ssp.* und der Produktion des antitumoral wirksamen Farbstoffs Violacein.

6.2.3 Celluloseacetat mit $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$

Lösungen ansetzen

Es wurden verschiedene Lösungen angesetzt. Die Polymerkonzentration wurde hierbei zwischen 2,0 und 6,0 wt. % variiert, das molare Verhältnis von *Precursor* zu Repetiereinheit des Polymers wurde zwischen 0,125 und 3,0 variiert.

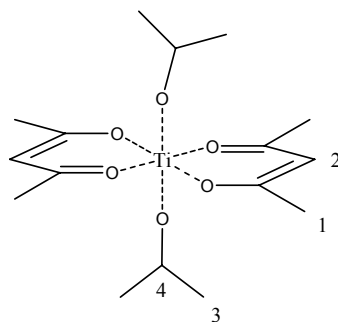
Alle Lösungen härteten innerhalb weniger Sekunden zu einem nicht mehr verspinnbaren Gel aus.

6.2.4 Celluloseacetat mit $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{acac})_2$

Synthese von $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{acac})_2$

In einem 100 mL Stickstoffkolben wurden unter Stickstoff als Schutzgas 20 mL (195 mmol) frisch destilliertes Acetylaceton und 30 mL 2-Propanol gemischt. Zu dieser Lösung wurden im Stickstoffgegenstrom und unter Rühren 28,8 mL (98 mmol) $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ langsam zugetropft. Die klare Lösung erwärmte sich hierbei auf ca. 50 °C und verfärbte sich gelblich. Die Lösung wurde vier Stunden lang unter Rückfluss gekocht, sie verfärbte sich intensiv gelb. Nach einer Vakuumdestillation resultierte eine tief gelbe Flüssigkeit. Diese wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ als Diisopropoxytitan(IV)-bis(acetylacetonat) ($\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{acac})_2$) identifiziert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (5.58 (s, freies Acac)), 5.44 (1H, s, H2, 2x), 4.71 (1H, sept., $J = 6.1$ Hz, H4, 2x), 1.96 (6H, s, H1, 2x), 1.15 (6H, d, $J = 6.1$ Hz, H3, 2x)



Lösungen ansetzen

Zunächst wurde eine Lösung aus 5,1 wt. % Celluloseacetat in Dichlormethan/Ethanol (95:5) angesetzt. Bei der Herstellung der Lösungen mussten diese mitunter einige Stunden durch Ultraschall und leichtes Erwärmen behandelt werden, bis das Polymer vollständig in Lösung ging.

Zu der Lösung wurde der flüssige *Precursor* $(\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{acac})_2)$ zugefügt (es kamen sowohl der kommerzielle als auch der eigens synthetisierte *Precursor* zum Einsatz). Die Konzentration des *Precursors* betrug jeweils 30 wt. %. Die gelblichen Lösungen blieben auch mehrere Tage lang flüssig, wurden aber vorsorglich im Kühlschrank gelagert.

Elektrospinnen

Die Spinnversuche wurden jeweils auf 15-20 cm Abstand durchgeführt, die Spannung und die Flussrate wurden jeweils so eingestellt, dass der *Jet* stabil blieb, und gegebenenfalls angepasst. Auffällig war, dass der *Jet* verhältnismäßig lange Zeit geradlinig verlief. Die Spannung wurde stets anhand dieses markanten Verhaltens möglichst gering gehalten, um diesen stabilen geraden *Jet* zu erhalten.

Als Gegenelektrode wurde meist ein Aluminium-Lochblech verwendet.

Weitere Spinnversuche beinhalteten das Spinnen aus sehr kühler Lösung, wobei die Kanüle mit Trockeneis gekühlt wurde. Die Fasern wurden feucht zu einer verknüpften Membran abgeschieden.

Die resultierenden Fasern wurden mittels optischer Mikroskopie, SEM, TEM, XRD und ATR-IR-Spektroskopie untersucht.

Nachfolgende Behandlung

Um die Fasermatten hierbei besser handhaben zu können wurde ein Polymerfilm als Rahmen um einen Bereich von ca. $4 \times 4 \text{ cm}^2$ gezeichnet. Hierzu wurde eine Celluloseacetat-Lösung (5 wt. %) mit einer Spritze gezielt aufgebracht und bei Raumtemperatur eintrocknen gelassen. Die Rahmen gaben den Fasermatten die nötige Stabilität, um auch nach nasschemischer Behandlung nicht zusammen zu fallen und zu verkleben.

Es folgte eine Benetzung mit verdünnter Salzsäure (0,1 – 0,01 M) und die anschließende thermische Behandlung der Fasermatte bei 100 °C über mehrere Stunden (solange, bis die Fasermatten getrocknet waren).

Ein Teil der Proben wurde zu reinen Titandioxid-Fasern kalziniert. Hierzu wurden die Fasern unter Luft-Atmosphäre auf 600 °C (Anatas-Modifikation) bzw. auf über 800 °C (Rutil-Modifikation) erhitzt. Als Trägermaterial dienten hierbei stets Silizium-*Wafer*.

Die resultierenden Fasern wurden mittels optischer Mikroskopie, SEM, TEM, XRD und ATR-IR-Spektroskopie untersucht.

6.3 Verwendete Chemikalien

Polymere:

Polyacrylnitril (PAN)

Quelle: Dolon GmbH, DR. M. BOGNITZKI (AG Greiner)

Mw: ca. 85.000 g/mol, ca. 210.000 g/mol, ca. 500.000 g/mol

Poly(acrylnitril-co-methylacrylat-co-itaconsäure) (P(AN-MA-IA))

Quelle: Dr. CORINNE GREYLING, Stellenbosch University, Südafrika

Celluloseacetat (CA), Acetylgehalt 39,7 %

Quelle: Aldrich

Mw: ca. 50.000

Lösungsmittel:

N,N-Dimethylformamid (DMF), 99 % (GC)

Quelle: Aldrich

Dichlormethan (DCM), >99,8 %

Quelle: Sigma-Aldrich

Ethanol (EtOH), p.a., >99,8 %

Quelle: Roth

2-Propanol (iPrOH), 99,5 %

Quelle: Sigma-Aldrich

Verdichtete Gase:

Stickstoff (N₂)

Quelle: Air Liquide

Argon 4.8

Quelle: Air Liquide

Wasserstoff (H₂)

Quelle 1: Messer Griesheim 3.0

Quelle 2: Air Liquide 4.3

Synth. Luft (20,5 % O₂ in N₂)

Quelle: Air Liquide

Helium 4.6

Quelle: Air Liquide

Reagenzien:

Eisen(III)acetylacetonat ($\text{Fe}(\text{acac})_3$), 99,9+ %

Quelle: Aldrich

Eisen(III)nitrat-nonahydrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$), purum p.a., >97 %

Quelle: Fluka

Platin(II)acetylacetonat ($\text{Pt}(\text{acac})_2$), 97 %

Quelle: Aldrich

Dichlor(1,5-cyclooctadien)platin(II) ($\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$), 98 %

Quelle: Aldrich

Tetraethylorthosilicat (TEOS), purum, ≥ 98 %

Quelle: Fluka

Titan(IV)tetraisopropanolat ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$)

Quelle 1: Aldrich 99,999 %

Quelle 2: Merck ≥ 98 %

Diisopropoxy-titan(IV)-bis(acetylacetonat) ($\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{acac})_2$),
(Lösung 75 wt. % in 2-Propanol)

Quelle: Aldrich

Acetylaceton (2,4-Pentandion), >98,0 %

Quelle: Fluka

Salzsäure (HCl), 30 %

Quelle: Merck

6.4 Verwendete Geräte

Elektrospinnapparaturen

Es wurden während der Arbeit mehrere verschiedene Apparaturen in den Arbeitskreisen der Professoren J.H. WENDORFF und A. GREINER verwendet, die alle in Marburg entworfen und gefertigt worden waren.

Diese beinhalteten zwei Ein-Düsen-Apparaturen (AG Wendorff; Entwicklung: DR. ROLAND DERSCH), eine Aufwärtsspinn-Apparatur zur Massenproduktion (AK Greiner; Entwicklung: LISA HAMEL) und eine Hochpräzisions-Spinnanlage (AG Wendorff; Entwicklung: JACOB BELARDI & DR. ROLAND DERSCH). Gefertigt wurden alle Apparaturen von den Mitarbeitern der Werkstätten am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg.

Heizvorrichtungen

Für die Untersuchungen bezüglich der PAN-Pyrolyse wurde ein Röhrenofen verwendet, der über eine programmierbare Einheit geregelt werden konnte. Durch angeschlossene Druckgasflaschen wurde die jeweilige Atmosphäre im Quarzglas-Rohr erzeugt. Die Ofenanlage wurde von DR. MARTIN GRAESER (AG Wendorff) entwickelt und von den Mitarbeitern der Universität angefertigt. Für die Gasphasenabscheidung von Kohlenstoff wurde das Zuleitungssystem modifiziert.

Für die Untersuchung der Pyrolyse unter dem Mikroskop wurde eine Heizvorrichtung genutzt, die eigens für solche Zwecke gedacht war, eine nach oben offene Heizplatte, welche unter dem Mikroskop platziert werden konnte und im Auflicht-Modus beobachtet wurde (Mettler FP 82).

Die Entwicklung der Sol-Gel-*Precursor* wurde in einem handelsüblichen Trockenofen der Fa. Hereaus, Modell VTR 5022 durchgeführt. Die Unterlagen bildeten Probenhalter der Fa. Fluoroware aus Polypropylen (PP). Bei Verwendung von Glasträgern verbanden sich die Proben stellenweise mit der Unterlage.

Für die Kalzinierung der Titandioxid-Fasern wurde zeitweise ein handelsüblicher Simon-Müller-Ofen verwendet. Die meisten Reaktionen diesbezüglich wurden aber ebenfalls im oben erwähnten Röhrenofen durchgeführt. Als Unterlage beim Kalzinieren wurden Silizium-*Wafer* verwendet.

Optische Mikroskopie

Für die Untersuchung der Fasern mittels optischer Mikroskopie standen mehrere Mikroskope zur Verfügung:

Beim ersten handelt es sich um ein Mikroskop der Fa. Reichert, Typ UnivaR, das zweite war ein Leitz Laborlux S. Über eine Adapter-Optik konnte eine Digitalkamera

der Fa. Nikon, Modell Coolpix 995 angebracht werden. Ein weiteres Mikroskop war ein Digital-Mikroskop der Fa. Keyence, Modell VHX-100 mit Zoom-Objektiv VH-Z500, welches in der Arbeitsgruppe von PROF. GREINER zur Verfügung stand.

Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Es wurden situationsbedingt verschiedene Rasterelektronenmikroskope verwendet.

Einige Aufnahmen wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von PROF. R. WEHRSPORN, damals Universität Paderborn, angefertigt.

Hierbei wurde ein Gerät der Fa. Jeol, Modell JSM 5610OLV verwendet (kenntlich durch „UNI-PB“ in den Aufnahmen unten links). Die Proben mussten hierbei nicht mit einer zusätzlichen leitfähigen Schicht versehen werden.

Die anderen Aufnahmen wurden im Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW) an der Philipps-Universität Marburg angefertigt. Es wurde hierbei ein Gerät der Fa. Hitachi, Modell S-4100, verwendet. Zur Untersuchung der Proben musste meistens eine dünne leitfähige Schicht aufgebracht werden, um eine Aufladung der Probe zu verhindern. Hierzu wurden immer Gold und Kohlenstoff aufgedampft. Lediglich die ohnehin leitfähigen Kohlenstoffstrukturen konnten ohne zusätzliche Beschichtung untersucht werden.

Die Beschleunigungsspannung wurde auf die jeweilige Probe angepasst, lag aber generell im Bereich 3 – 10 kV.

Die Auswertung der Faser- bzw. Poren-Durchmesser erfolgte mit der Software „ImageJ“ und „Origin“.

Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Für die transmissions-elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde ein Gerät der Fa. Jeol, Modell JEM-3010, verwendet. Das Gerät verwendet eine LaB₆-Kathode und ist mit einer Kamera der Fa. Gatan ausgestattet. Als Beschleunigungsspannung wurden 300 kV verwendet.

Zur Probenpräparation wurden ausschließlich Kupfer-Faltnetzchen mit Verschlusslasche verwendet (Deckel: mesh 100, Boden: mesh 200). Hierbei muss immer darauf geachtet werden, dass Proben nicht zu dick ausfallen.

Die Auswertung der Bilder erfolgte mit der Software „DigitalMicrograph 3.4.3“ der Fa. Gatan.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Zur EDX-Analyse wurde eine Einheit der Fa. Noran Instruments, Modell D-4649 verwendet. Die Einheit war an einem SEM der Fa. CamScan, Serie 4 angeschlossen. Es wurde hierbei eine Wolfram-Kathode verwendet. Es wurden zunächst punktuelle Spektren aufgenommen und anschließend ein Rasterbild der Signale, ein sogenanntes

Mapping durchgeführt. Hierzu wurden elementspezifisch für Silizium, Sauerstoff, Kohlenstoff und ein Bild der Gesamtsignalstärke aufgenommen.

Thermogravimetrie (TGA)

Zur thermogravimetrischen Analyse wurde ein Gerät der Fa. Mettler Toledo, Modell TGA/SDTA 851e, verwendet. Als Probengefäß dienten 70 µL Korund-Tiegel, in welche 10 bis 20 mg der Fasern möglichst kompakt eingebracht wurden. Die Probe wurde dann entsprechend einer programmierten Temperaturrampe vermessen, während sie von der gewünschten Atmosphäre (N₂, H₂, synth. Luft; 80 mL/min) umspült wurden.

Die Auswertung erfolgte mit der Software „STARe V.6.10“ des Herstellers und „Origin“.

Differenzkalorimetrie (DSC)

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie kam ein Gerät der Fa. Mettler Toledo, Modell DSC821e, zur Verwendung. Die Probe wurde hierbei in einem 40µL Aluminium Standardtiegel eingebracht. Während der Messung wurde kontinuierlich mit Gas gespült (N₂, synth. Luft; 80 mL/min).

Die Auswertung erfolgte mit der Software „STARe V.6.10“ des Herstellers und „Origin“.

Infrarotspektrometer (FT-IR, ATR-IR)

Zur Charakterisierung der bei der Pyrolyse von PAN-Fasern entstehenden Substanzen wurde die ATR-IR-Spektroskopie verwendet. Als ATR-Einheit diente ein Gerät der Fa. Pike Technologies vom Typ Miracle. Zur Charakterisierung über FT-IR diente ein Gerät der Fa. Digilab, Modell Excalibur 4000. Die TGA-IR-Kopplung geschah über ein Gerät mit der Bezeichnung Win-IR Pro TGA/IR-System (ebenfalls Digilab). Zur Auswertung der IR-Messdaten kam stets eine Software der Fa. Digilab, „Win-IR Pro 3.3“ und „Origin“ zum Einsatz.

Röntgenstrukturanalyse (XRD)

Zur Röntgendiffraktometrie wurde ein Goniometer der Fa. Siemens, Typ D5000 verwendet. Bei der Strahlung handelte es sich um Cu K α -Strahlung, wobei ein Nickel-Filter zur Verwendung kam. Der Messbereich für 2 θ lag stets zwischen 10 ° und 50 °. Zur Auswertung der Daten wurde „Origin“ verwendet.

Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei der XPS-Analyse kam ein Gerät mit der Bezeichnung „Specs Analyzer Phoibos

100“ zur Verwendung. Als Anregungsstrahlung wurde Mg K α -Strahlung verwendet. Die Proben wurden zum einen um 0° und zum anderen um 40° gekippt vermessen. Die Messungen wurden alle von ANDREA HAUG (Arbeitskreis PROF. CHASSÉ, Eberhard-Karls-Universität Tübingen) durchgeführt und ausgewertet.

Raman-Streuung

Die Raman-Messungen der Kohlenstoff-Fasern wurden von DR. F. WELLER am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt und analysiert. Hierzu wurde ein Gerät der Fa. Jobin Yvon mit der Bezeichnung Labram HR 800 verwendet.

BET-Oberflächenbestimmung

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde über die BET-Adsorption von Stickstoff durchgeführt. Hierzu diente ein Gerät der Fa. Micromeritics, Typ Gemini V. Die Proben wurden über Nacht in einer Evakuierungseinheit der Fa. Micromeritics, Typ VacPrep061 bei 50 °C getrocknet, um Fremd-Adsorbate von der Oberfläche zu entfernen. Zur Auswertung der Messdaten wurde die Firmensoftware von Micromeritics, „Gemini 2.00“ verwendet.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die ¹H-NMR-Spektren der Titandioxid-*Precursor* wurden mit einem Gerät der Fa. Bruker, Modell AMX 300 gemessen. Das Lösungsmittel war immer CDCl₃. Als interner Messstandard wurde das Lösungsmittelsignal verwendet, die chemische Verschiebung wurde jeweils relativ zu TMS angegeben.

Magnetometrische Charakterisierung (SQUID)

Magnetische Messungen wurden an einem SQUID-Messgerät (*Superconducting Quantum Interference Device*) vom Typ MPMS SQUID XL der Fa. Quantum Design aufgenommen. Die Messungen wurden von CLEMENS PIETZONKA (Arbeitskreis PROF. HARBRECHT im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg) abhängig von der Temperatur und dem Magnetfeld durchgeführt.

7 Literatur-Verzeichnis

- [1] J. FALBE, H. RÖMPP (1996-1999). "Römp-Lexikon Chemie". (10., völlig überarb. Aufl.) Stuttgart [u.a.]: Thieme.
- [2] C. HUANG, S. CHEN, C. LAI et al. (2006), "Electrospun polymer nanofibres with small diameters", *Nanotechnology*, 17, S. 1558-1563.
- [3] T. SUBBIAH, G. S. BHAT, R. W. TOCK et al. (2005), "Electrospinning of nanofibers", *J. Appl. Polym. Sci.*, 96, S. 557-569.
- [4] W. E. TEO S. RAMAKRISHNA (2006), "A review on electrospinning design and nanofibre assemblies", *Nanotechnology*, 17, S. R89-R106.
- [5] A. GREINER, J. H. WENDORFF (2007), "Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46, S. 5670-5703.
- [6] S. RAMAKRISHNA (2005). "An introduction to electrospinning and nanofibers". New Jersey [u. a.]: World Scientific.
- [7] J. F. COOLEY (1902), US 692,631, "Apparatus for electrically dispersing fluids".
- [8] W. J. MORTON (1902), US 705, 691, "Method of dispersing fluids".
- [9] A. FORMHALS (1934), US 1,975,504, "Process and apparatus for preparing artificial threads".
- [10] J. DOSHI, D. H. RENEKER (1995), "Electrospinning process and applications of electrospun fibers", *J. Electrostat.*, 35, S. 151-60.
- [11] D. H. RENEKER I. CHUN (1996), "Nanometer diameter fibers of polymer, produced by electrospinning", *Nanotechnology*, 7, S. 216-223.
- [12] D. H. RENEKER, A. L. YARIN, H. FONG et al. (2000), "Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning", *J. Appl. Phys.*, 87, S. 4531-4547.
- [13] H. FONG D. H. RENEKER (2001), "Electrospinning and the formation of nanofibers", *Struct. Form. Polym. Fibers*, S. 225-246.
- [14] D. H. RENEKER H. HOU (2004). "Electrospinning", *Encycl. Biomater. Biomed. Eng.*, 1, S. 543-550.
- [15] G. TAYLOR (1964), "Disintegration of water drops in an electric field", *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 258, S. 383.
- [16] A. L. YARIN, S. KOOMBHONGSE, D. H. RENEKER (2001), "Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers", *J. Appl. Phys.*, 90, S. 4836-4846.
- [17] L. LARRONDO, R. ST. JOHN MANLEY (1981), "Electrostatic fiber spinning from polymer melts. I. Experimental observations on fiber formation and properties", *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edition*, 19, S. 909-20.
- [18] Y. M. SHIN, M. M. HOHMAN, M. P. BRENNER et al. (2001), "Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities", *Polymer*, 42, S. 09955-09967.

- [19] S. L. SHENOY, W. D. BATES, H. L. FRISCH et al. (2005), "Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit", *Polymer*, 46, S. 3372-3384.
- [20] H. FONG, I. CHUN, D. H. RENEEKER (1999), "Beaded nanofibers formed during electrospinning", *Polymer*, 40, S. 4585-4592.
- [21] C. MIT-UPPATHAM, M. NITHITANAKUL, P. SUPAPHOL (2004), "Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: Effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter", *Macromol. Chem. Phys.*, 205, S. 2327-2338.
- [22] W. K. SON, J. H. YOUK, T. S. LEE et al. (2003), "Electrospinning of ultrafine cellulose acetate fibers: Studies of a new solvent system and deacetylation of ultrafine cellulose acetate fibers", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 42, S. 5-11.
- [23] C. J. BUCHKO, L. C. CHEN, Y. SHEN et al. (1999), "Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films", *Polymer*, 40, S. 7397-7407.
- [24] S. MEGELSKI, J. S. STEPHENS, D. B. CHASE et al. (2002), "Micro- and nanostructure surface morphology on electrospun polymer fibers", *Macromolecules*, 35, S. 8456-8466.
- [25] S. ZHAO, X. WU, L. WANG et al. (2004), "Electrospinning of ethyl-cyanoethyl cellulose/tetrahydrofuran solutions", *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, S. 242-246.
- [26] M. M. HOHMAN, M. SHIN, G. RUTLEDGE et al. (2001), "Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory", *Phys. Fluids*, 13, S. 2201-2220.
- [27] M. M. HOHMAN, M. SHIN, G. RUTLEDGE et al. (2001), "Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications", *Phys. Fluids*, 13, S. 2221-2236.
- [28] X. M. MO, C. Y. XU, M. KOTAKI et al. (2004), "Electrospun P(LLA-CL) nanofiber: a biomimetic extracellular matrix for smooth muscle cell and endothelial cell proliferation", *Biomaterials*, 25, S. 1883-1890.
- [29] M. M. DEMIR, I. YILGOR, E. YILGOR et al. (2002), "Electrospinning of polyurethane fibers", *Polymer*, 43, S. 3303-3309.
- [30] B. DING, C. LI, Y. MIYAUCHI et al. (2006), "Formation of novel 2D polymer nanowebs via electrospinning", *Nanotechnology*, 17, S. 3685-3691.
- [31] D. LI, Y. XIA (2004), "Direct Fabrication of Composite and Ceramic Hollow Nanofibers by Electrospinning", *Nano Lett.*, 4, S. 933-938.
- [32] D. LI, G. OUYANG, J. T. MCCANN et al. (2005), "Collecting Electrospun Nanofibers with Patterned Electrodes", *Nano Lett.*, 5, S. 913-916.
- [33] S. KOOMBHONGSE, W. LIU D. H. RENEEKER (2001), "Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 39, S. 2598-2606.
- [34] A. HOLZMEISTER (2006), Diplomarbeit: "Inhomogene elektrogenesponnene Nanofaser-Vliese", Philipps-Universität Marburg.
- [35] M. BOGNITZKI, T. FRESE, M. STEINHART et al. (2001), "Preparation of fibers with nanoscaled morphologies: electrospinning of polymer blends", *Polym. Engin. & Sci.*, 41, S. 982-989.
- [36] M. VOGT (2006), Diplomarbeit: "Design poröser Nanofasern", Philipps-Universität Marburg.

- [37] P. VAN DE WITTE, P. J. DIJKSTRA, J. W. A. VAN DEN BERG et al. (1996), "Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation", *J. Membr. Sci.*, 117, S. 1-31.
- [38] S. U. HONG, J. WON, H. C. PARK et al. (1999), "Estimation of penetrant transport properties through fixed site carrier membranes using the RC circuit model and sensitivity analysis", *J. Membr. Sci.*, 163, S. 103-108.
- [39] M. SRINIVASARAO, D. COLLINGS, A. PHILIPS et al. (2001), "Three-dimensionally ordered array of air bubbles in a polymer film", *Science*, 292, S. 79-82.
- [40] C. L. CASPER, J. S. STEPHENS, N. G. TASSI et al. (2004), "Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process", *Macromolecules*, 37, S. 573-578.
- [41] R. DERSCH (2006), Dissertation: "Elektrogesponnene Polymerfasern: Funktionalisierung und Einsatz im Bone Tissue Engineering", Philipps-Universität Marburg.
- [42] R. DERSCH, T. LIU, A. K. SCHAPER et al. (2003), "Electro-spun nano-fibers: Internal structure and intrinsic orientation", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 41, S. 545-553.
- [43] D. LI, Y. WANG, Y. XIA (2003), "Electrospinning of Polymeric and Ceramic Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays", *Nano Lett.*, 3, S. 1167-1171.
- [44] D. LI, Y. WANG, Y. XIA (2004), "Electrospinning nanofibers as uniaxially aligned arrays and layer-by-layer stacked films", *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, 16, S. 361-366.
- [45] O. JIRSAK, F. SANETRNİK, D. LUKAS et al. (2004), EP 1673493, "Process and apparatus for producing nanofibers from polymer solution by electrostatic spinning".
- [46] D. SUN, C. CHANG, S. LI et al. (2006), "Near-Field Electrospinning", *Nano Lett.*, 6, S. 839-842.
- [47] J. BELARDI (2007), Diplomarbeit: "Präzisionselektrospinnen: Aufbau und Experimente", Philipps-Universität Marburg.
- [48] E. KATZ, A. N. SHIPWAY, I. WILLNER (2003), in "Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, Volume 1: Fundamentals and Survey of Systems"; ed.: W. VIELSTICH, H. A. GASTEIGER, A. LAMM, Chichester, England ;Hoboken, N.J: Wiley.
- [49] B. E. LOGAN (2004), "Extracting hydrogen and electricity from renewable resources", *Environm. Sci. & Technol.*, 38, S. 160A-167A.
- [50] U. SCHROEDER (2007), "Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, S. 2619-2629.
- [51] H. HOU, D. H. RENEKER (2004), "Carbon nanotubes on carbon nanofibers: A novel structure based on electrospun polymer nanofibers", *Adv. Mater. (Weinheim, Germany)*, 16, S. 69-73.
- [52] C. W. VON NÄGELI (1893), "Über oligodynamische Erscheinungen in lebenden Zellen", *Neue Denkschriften der schweizerischen naturforschenden Gesellschaft*, 33, S. 1-51.
- [53] W. KERN, H. FERNOW (1944), "Macromolecular compounds. CCCII. Polymerization of acrylonitrile. Polyacrylonitrile", *Rubber Chem. Technol.*, 17, S. 356-65.

-
- [54] R. C. HOUTZ (1950), "'Orlon' acrylic fiber: chemistry and properties", *Textile Research J.*, 20, S. 786-801.
 - [55] Y. WANG, S. SERRANO, J. J. SANTIAGO-AVILES (2002), "Conductivity measurement of electrospun PAN-based carbon nanofiber", *J. Mater. Sci. Lett.*, 21, S. 1055-1057.
 - [56] Y. WANG, S. SERRANO, J. J. SANTIAGO-AVILES (2003), "Raman characterization of carbon nanofibers prepared using electrospinning", *Synth. Metals*, 138, S. 423-427.
 - [57] J. J. GE, H. HOU, Q. LI et al. (2004), "Assembly of Well-Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes in Confined Polyacrylonitrile Environments: Electrospun Composite Nanofiber Sheets", *J. Am. Chem. Soc.*, 126, S. 15754-15761.
 - [58] C. KIM, S. PARK, J. CHO et al. (2004), "Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning", *J. Raman Spectroscopy*, 35, S. 928-933.
 - [59] H. HOU, J. J. GE, J. ZENG et al. (2005), "Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers Containing a High Concentration of Well-Aligned Multiwall Carbon Nanotubes", *Chem. Mater.*, 17, S. 967-973.
 - [60] J. SUTASINPROMPRAE, S. JITJAICHAM, M. NITHITANAKUL et al. (2006), "Preparation and characterization of ultrafine electro-spun polyacrylonitrile fibers and their subsequent pyrolysis to carbon fibers", *Polym. Intern.*, 55, S. 825-833.
 - [61] Y. YANG, H. WANG, X. LU et al. (2007), "Electrospinning of carbon/CdS coaxial nanofibers with photoluminescence and conductive properties", *Mater. Sci. Eng. B*, 140, S. 48-52.
 - [62] S. CHAND (2000), "Carbon fibers for composites", *J. Mater. Sci.*, 35, S. 1303-1313.
 - [63] W. J. BURLANT, J. L. PARSONS (1956), "Pyrolysis of polyacrylonitrile", *J. Polym. Sci.*, 22, S. 249-56.
 - [64] N. GRASSIE, J. N. HAY (1962), "Thermal coloration and insolubilization in polyacrylonitrile", *J. Polym. Sci.*, 56, S. 189-202.
 - [65] L. H. PEEBLES (1967), "The chromophore of polyacrylonitrile", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 5, S. 2637-40.
 - [66] M. SURIANARAYANAN, R. VIJAYARAGHAVAN, K. V. RAGHAVAN (1998), "Spectroscopic investigations of polyacrylonitrile thermal degradation", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 36, S. 2503-2512.
 - [67] J. BRANDRUP, L. H. J. PEEBLES (1968), "Chromophore of polyacrylonitrile. IV. Thermal oxidation of polyacrylonitrile and other nitrile-containing compounds", *Macromolecules*, 1, S. 64-72.
 - [68] J. KIM, Y. C. KIM, W. AHN et al. (1993), "Reaction mechanisms of polyacrylonitrile on thermal treatment", *Polym. Eng. Sci.*, 33, S. 1452-7.
 - [69] J. BRANDRUP, J. R. KIRBY, L. H. J. PEEBLES (1968), "Chromophore of polyacrylonitrile. III. Mechanism of ketone formation in polyacrylonitrile", *Macromolecules*, 1, S. 59-63.
 - [70] N. GRASSIE, R. MCGUCHAN (1971), "Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers. II. Effect of sample preparation on the thermal behavior of polyacrylonitrile", *Eur. Polym. J.*, 7, S. 1091-104.
-

-
- [71] N. GRASSIE, R. MCGUCHAN (1971), "Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers. III. Thermal analysis of preheated polymers", *Eur. Polym. J.*, 7, S. 1357-71.
 - [72] R. B. MATHUR, O. P. BAHL, P. SIVARAM (1992), "Thermal degradation of polyacrylonitrile fibers", *Curr. Sci.*, 62, S. 662-9.
 - [73] J. N. HAY (1968), "Thermal reactions of polyacrylonitrile", *J. Polym. Sci., Part A-1*, 6, S. 2127-35.
 - [74] J. E. MARK (1999). "Polymer data handbook". New York, NY [u. a.]: Oxford University Press.
 - [75] A. OBERLIN (1989), "High-resolution TEM studies of carbonization and graphitization", *Chem. Phys. Carbon*, 22, S. 1-143.
 - [76] R. E. FRANKLIN (1951), "Crystallite growth in graphitizing and nongraphitizing carbons", *Proc. Roy. Soc. (London)*, A209, S. 196-218.
 - [77] M. BOGNITZKI, M. BECKER, M. GRAESER et al. (2006), "Preparation of sub-micrometer copper fibers via electrospinning", *Adv. Mater.*, 18, S. 2384-2386.
 - [78] A. GREINER, J. WENDORFF, M. BOGNITZKI et al. (2007), WO 2007/022770, „Production of metal nano- and mesofibers“.
 - [79] Sigma-Aldrich (2007). "Sicherheitsdatenblatt: Eisen(III)nitrat-Nonahydrat".
 - [80] S. YUVARAJ, F. LIN, T. CHANG et al. (2003), "Thermal Decomposition of Metal Nitrates in Air and Hydrogen Environments", *J. Phys. Chem. B*, 107, S. 1044-1047.
 - [81] R. T. K. BAKER, P. S. HARRIS, R. B. THOMAS et al. (1973), "Formation of filamentous carbon from iron-, cobalt-, and chromium-catalyzed decomposition of acetylene", *J. Catal.*, 30, S. 86-95.
 - [82] N. M. RODRIGUEZ (1993), "A review of catalytically grown carbon nanofibers", *J. Mater. Res.*, 8, S. 3233-50.
 - [83] K. P. DE JONG, J. W. GEUS (2000), "Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications", *Catal. Rev. – Sci. & Engin.*, 42, S. 481-510.
 - [84] M. ENDO (1975), Dissertation: "Mecanisme de croissance en phase vapeur de fibres de carbone", Université d'Orléans.
 - [85] A. LOISEAU (2006). "Understanding carbon nanotubes". Berlin [u. a.]: Springer.
 - [86] G. XUE, J. DONG, J. ZHANG (1992), "SERS studies of polymers on metal surfaces. 4. Cyclization and graphitization of polyacrylonitrile on rough silver surfaces", *Macromolecules*, 25, S. 5855-7.
 - [87] C. R. WU, B. LIEBERG (1988), "Infrared reflection-absorption spectroscopy of polyacrylonitrile on copper and aluminum surfaces", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 26, S. 1127-36.
 - [88] C. THOMSEN, S. REICH (2000), "Double Resonant Raman Scattering in Graphite", *Phys. Rev. Lett.*, 85, S. 5214-5217.
 - [89] R. SAITO, A. GRUENEIS, L. G. CANCEADO et al. (2002), "Double resonance Raman spectra in disordered graphite and single-wall carbon nanotubes", *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, 387, S. 63-72.
-

- [90] G. WU, C. LU, L. LING et al. (2005), "Influence of tension on the oxidative stabilization process of polyacrylonitrile fibers", *J. Appl. Polym. Sci.*, 96, S. 1029-1034.
- [91] T. GONZALEZ-CARRENO, M. P. MORALES, M. GRACIA et al. (1993), "Preparation of uniform gamma -Fe₂O₃ particles with nanometer size by spray pyrolysis", *Mater. Lett.*, 18, S. 151-5.
- [92] F. DEL MONTE, M. P. MORALES, D. LEVY et al. (1997), "Formation of gamma -Fe₂O₃ Isolated Nanoparticles in a Silica Matrix", *Langmuir*, 13, S. 3627-3634.
- [93] S. K. CHO, S. FAN, H. MOON et al. (2002). "Towards digital microfluidic circuits. Creating, transporting, cutting and merging liquid droplets by electrowetting-based actuation", *IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, Technical Digest, 15th, Las Vegas, NV, United States, Jan. 20-24, 2002*, S. 32-35.
- [94] D. LI, J. T. MCCANN, Y. XIA et al. (2006), "Electrospinning: a simple and versatile technique for producing ceramic nanofibers and nanotubes", *J. Am. Ceramic Soc.*, 89, S. 1861-1869.
- [95] C. BAUM, U. PASSOW D. SIEBERS (2003), DE 10159914 A1, "Selective recovery of naturally occurring extracellular biopolymers by reversible adhesive filtration and dialysis".
- [96] U. PASSOW (2002), "Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments", *Progress in Oceanography*, 55, S. 287-333.
- [97]. <http://www.whoi.edu/page.do?pid=11656&tid=441&cid=18938&ct=61&article=9927>.
- [98] P. R. FLOOD D. DEIBEL, in "The Biology of Pelagic Tunicates"; ed. Q. BONE (Oxford University Press, Oxford, 1998), pp.105-124.
- [99] J. BLACHUT, O. R. JAISWAL (2000), "On buckling of toroidal shells under external pressure", *Computers and Structures*, 77, S. 233-251.

8 Anhang

8.1 Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich meine Dissertation „Strukturierte funktionelle Nanofasern durch Elektrospinnen“ selbständig, ohne unerlaubte Hilfe, angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den 30.10.2007

8.2 Tagungen, Messen, Industrieaufenthalt

Tagungsteilnahmen:

Materialforschungstag Mittelhessen 2006

(Rauischholzhausen, 30.06. 2006)

Chemical Nanotechnology Talks VII

(Frankfurt am Main, 23.-25.10.2006)

“Electrospun hybrid fibers as matrices for enrichment of marine exopolymers”

M. VON BISTRAM, C. BAUM, U. PASSOW, A. GREINER, J.H. WENDORFF

(Poster)

“Functional polymer nanotubes by the TUFT-process”

H. HOU, J. ZENG, M. VON BISTRAM, Z. SUN, R. CARUSO, J.H. WENDORFF, A. GREINER

(Poster)

Hessen im Dialog: Nano - Hier ist die Zukunft

(Gießen, 09.11.2006)

Materialforschungstag Mittelhessen 2007

(Rauischholzhausen, 06.07. 2007)

“Electrospun hybrid fibers as matrices for enrichment of marine exopolymers”

M. VON BISTRAM, C. BAUM, U. PASSOW, A. GREINER, J.H. WENDORFF

(Poster)

24. Darmstädter Kunststoff-Kolloquium – Nanotechnologie im Kunststoff

(Darmstadt, 13.-14.09.2007)

Messeteilnahmen:

Nano Solutions 2006

(Köln, 28.-30.11.2006)

Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften,
Philipps-Universität Marburg

„Anwendungen für funktionalisierte nanostrukturierte Kunststoffsysteme“

„Methoden zur Herstellung nanostrukturierter Kunststoffsysteme“

nano tech 2007

(Tokio, 21.-23.02.2007)

Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften,
Philipps-Universität Marburg

“Functional nanosystems: polymer fibers and tubes – methods and applications”

Industrie-Aufenthalt:

Bayer MaterialScience AG / New Business / New Technologies

(Leverkusen, Januar bis April 2005)

“Materials science meets biotechnology”

M. VON BISTRAM, G. LANGSTEIN, P. RODRIGUES, A. GREINER, J.H. WENDORFF

8.3 Abkürzungsverzeichnis

°	Grad
°C	Grad Celsius
%	Prozent
Δ	Differenzwert
λ	Wellenlänge
μm	Mikrometer
Ω	Ohm
ρ	spezifischer Widerstand
σ	spezifischer Leitwert
σ_0	ursprüngliche Oberflächenladungsdichte
Θ	Temperatur
θ	Reflexionswinkel
A	Fläche
Abb.	Abbildung
AFM	Rasterkraftmikroskopie
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
BET	Oberflächenbestimmung nach BRUNAUER, EMMETT & TELLER
BSU	<i>Basic Structural Unit</i>
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
ca.	circa
CA	Celluloseacetat
cm	Zentimeter
CNT's	<i>Carbon Nanotubes</i>
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
d	Durchmesser, Abstand, Dublett
DCM	Dichlormethan
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
emu	elektromagnetische Einheit
engl.	englisch
EPS	extrazelluläre polymere Substanzen
et al.	und weitere

EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
Fa.	Firma
FC	Brennstoffzelle
Fe(acac) ₃	Eisen(III)acetylacetonat
Fe(NO ₃) ₃	Eisen(III)nitrat
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
g	Gramm
GDL	Gasdiffusionsschicht
HIPE	Hochpräzisions-Elektrospinnen
Hz	Hertz
iPrOH	2-Propanol
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin
kΩ	Kiloohm
kV	Kilovolt
l	Länge
L	Liter
LMO	<i>Local Molecular Ordering</i>
m	Masse
M	Mol pro Liter
MFC	Mikrobielle Brennstoffzelle
mg	Milligramm
mL	Milliliter
mm	Millimeter
MOF	Metallorganischer Gerüststoff
mol	Mol
MPa	Megapascal
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie
Oe	Oersted
p	Druck
PAA	Polyacrylsäure
PAN	Polyacrylnitril
P(AN-MA-IA)	Poly(acrylnitril- <i>co</i> -methylacrylat- <i>co</i> -itaconsäure)
PLLA	Poly-L-milchsäure
PS	Polystyrol
Pt(acac) ₂	Platin(II)Acetylacetonat

Anhang

Pt(COD)Cl ₂	Platin(II)cyclooctadienyl-dichlorid
PVA	Polyvinylacetat
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung
PVP	Polyvinylpyrrolidon
r	Radius
R	ohmscher Widerstand bzw. Radius
rel. hum.	Relative Luftfeuchtigkeit
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
S	Siemens
SEM	Rasterelektronenmikroskopie
sept.	Septett
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
synth.	synthetisch
t	Dicke der Haut
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TEP	Transparente Exopolymer-Partikel
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
Ti(OiPr) ₂ (acac) ₂	Titan(IV)diisopropoxy-diacetylacetonat
Ti(OiPr) ₄	Titan(IV)isopropanolat
U/min	Umdrehungen pro Minute
V	Volumen
VGCF	<i>Vapor Grown Carbon Filaments</i>
vgl.	vergleiche
v. l. n. r.	von links nach rechts
wt. %	Gewichtsprozent
XPS	Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung
z. B.	zum Beispiel